

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019656

International filing date: 21 December 2004 (21.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-430718
Filing date: 25 December 2003 (25.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

21.12.2004

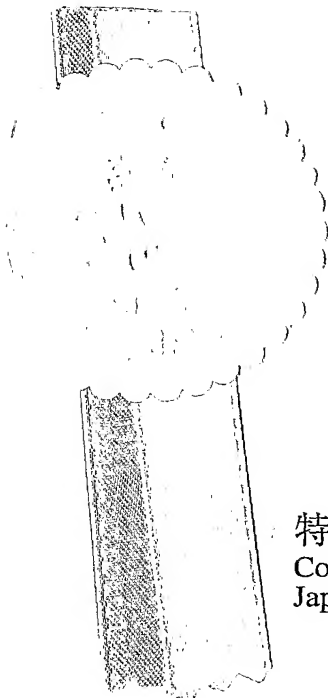
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 2 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 3 0 7 1 8
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 3 0 7 1 8]

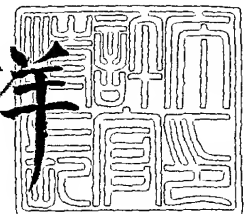
出 願 人 富 士 写 真 フ ィ ル ム 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):



2 0 0 5 年 1 月 2 8 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 31-3974
【提出日】 平成15年12月25日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 G02B 1/00
G02F 1/13

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
【氏名】 佐多 博暁

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
【氏名】 西浦 陽介

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
【氏名】 伊藤 忠

【特許出願人】
【識別番号】 000005201
【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】
【識別番号】 100105647
【弁理士】
【氏名又は名称】 小栗 昌平
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】
【識別番号】 100105474
【弁理士】
【氏名又は名称】 本多 弘徳
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】
【識別番号】 100108589
【弁理士】
【氏名又は名称】 市川 利光
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】
【識別番号】 100115107
【弁理士】
【氏名又は名称】 高松 猛
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】
【識別番号】 100090343
【弁理士】
【氏名又は名称】 栗宇 百合子
【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 092740
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

防湿処理を施した容器に収納された偏光板であり、該偏光板に用いられている透明保護膜の少なくとも 1 つは、下記式 (I) および (II) で定義される $R_e(\lambda)$ および $R_{th}(\lambda)$ がそれぞれ下記式 (III) および (IV) をみたすセルロースアシレートフィルムからなり、かつ該偏光膜を収納した状態での容器内の湿度が、温度 25℃で、43%RH～65%RH の範囲にあることを特徴する偏光板。

$$\text{式 (I)} : R_e(\lambda) = (n_x - n_y) \times d$$

$$\text{式 (II)} : R_{th}(\lambda) = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

$$\text{式 (III)} : 30 \leq R_e(590) \leq 200$$

$$\text{式 (IV)} : 70 \leq R_{th}(590) \leq 400$$

上記式中、 $R_e(\lambda)$ は、波長 λ nm における正面レターデーション値 (単位: nm)、 $R_{th}(\lambda)$ は、波長 λ nm における膜厚方向のレターデーション値 (単位: nm) である。 n_x は、フィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり、 n_y は、フィルム面内の進相軸方向の屈折率であり、 n_z は、フィルムの厚み方向の屈折率であり、そして d は、フィルムの厚さである。

【請求項 2】

防湿処理を施した容器に収納された偏光板であって、

該偏光板に用いられている透明保護膜の少なくとも 1 つは、 $R_e(\lambda)$ および $R_{th}(\lambda)$ がそれぞれ式 (III) および式 (IV) を満たすセルロースアシレートフィルムからなり、かつ偏光板を収納した状態での容器内の湿度が、該偏光板を液晶パネルに貼り合せるときの湿度に対して $\pm 15\%$ RH の範囲内にあることを特徴とする偏光板。

【請求項 3】

セルロースアシレートフィルムが下記式 (V) を満たすことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の偏光板。

$$\text{式 (V)} : 230 \leq R_{th}(590) \leq 300$$

【請求項 4】

セルロースアシレートフィルムが、セルロースの水酸基がアセチル基および炭素原子数が 3～22 のアシル基で置換されたセルロースアシレートからなり、かつ該セルロースアシレートのアセチル基の置換度 A および炭素原子数が 3～22 のアシル基の置換度 B が、下記式 (VI) を満たすことを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の偏光板。

$$\text{式 (VI)} : 2.0 \leq A + B \leq 3.0$$

【請求項 5】

炭素原子数が 3～22 のアシル基が、ブタノイル基またはプロピオニル基であることを特徴とする請求項 4 に記載の偏光板。

【請求項 6】

セルロースアシレートフィルムが、セルロースの 6 位の水酸基の置換度の総和が 0.75 以上であるセルロースアシレートからなることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の偏光板。

【請求項 7】

セルロースアシレートフィルムが、棒状および円盤状化合物からなるレターデーション発現剤から選ばれる少なくとも 1 種を含有することを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の偏光板。

【請求項 8】

セルロースアシレートフィルムが、可塑剤、紫外線吸収剤および剥離剤から選ばれる少なくとも 1 種を含有することを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の偏光板。

【請求項 9】

セルロースアシレートフィルムの膜厚が 40～110 μ m であることを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載の偏光板。

【請求項 10】

セルロースアシレートフィルムのガラス転移温度 T_g が $70 \sim 135^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の偏光板。

【請求項 11】

セルロースアシレートフィルムの弾性率が $1500 \sim 5000 \text{ MPa}$ であることを特徴とする請求項 1～10 のいずれかに記載の偏光板。

【請求項 12】

セルロースアシレートフィルムの 25°C $80\% \text{ RH}$ における平衡含水率が 3.2% 以下であることを特徴とする請求項 1～11 のいずれかに記載の偏光板。

【請求項 13】

セルロースアシレートフィルムが、 $300 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ 以上 $1000 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ 以下の透湿度 (40°C 、 $90\% \text{ RH}$ 、 24 hr ；膜厚 $80 \mu\text{m}$ 換算) を有することを特徴とする請求項 1～12 のいずれかに記載の偏光板。

【請求項 14】

セルロースアシレートフィルムのヘイズが $0.01 \sim 2\%$ であることを特徴とする請求項 1～13 のいずれかに記載の偏光板。

【請求項 15】

セルロースアシレートフィルムが、2 次平均粒子径が 0.2 以上 $1.5 \mu\text{m}$ 以下の二酸化珪素微粒子を含有することを特徴とする請求項 1～14 のいずれかに記載の偏光板。

【請求項 16】

セルロースアシレートフィルムの光弾性係数が $50 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyne}$ 以下であることを特徴とする請求項 1～15 のいずれかに記載の偏光板。

【請求項 17】

偏光板の一方の保護膜の表面に、ハードコート層、防眩層、および反射防止層から選ばれる少なくとも一層を設けたことを特徴とする請求項 1～16 のいずれかに記載の偏光板。

【請求項 18】

請求項 1～17 のいずれかに記載の偏光板を用いたことを特徴とする液晶表示装置。

【請求項 19】

請求項 1～17 のいずれかに記載の偏光板をセルの上下に用いた OCB または VA モード液晶表示装置。

【請求項 20】

請求項 1～17 のいずれかに記載の偏光板をセルのバックライト側に用いた VA モード液晶表示装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】偏光板及び液晶表示装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、保護膜にセルロースアシレートフィルムを用いた偏光板、および該偏光板を備えた液晶表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶表示装置は、低電圧・低消費電力で小型化・薄膜化が可能など様々な利点からパーソナルコンピュータや携帯機器のモニター、テレビ用途に広く利用されている。このような液晶表示装置として、液晶セル内の液晶の配列状態により様々なモードが提案されているが、従来は液晶セルの下側基板から上側基板に向かって約90° 捩れた配列状態になるTNモードが主流であった。

一般に液晶表示装置は液晶セル、光学補償シート、偏光子から構成される。光学補償シートは画像着色を解消したり、視野角を拡大するために用いられており、延伸した複屈折フィルムや透明フィルムに液晶を塗布したフィルムが使用されている。例えば、特許文献1（特許第2587398号公報）ではディスコティック液晶をトリアセチルセルロースフィルム上に塗布し配向させて固定化した光学補償シートをTNモードの液晶セルに適用し、視野角を広げる技術が開示されている。

しかしながら、大画面で様々な角度から見るのが想定されるテレビ用途の液晶表示装置は視野角依存性に対する要求が厳しく、前述のような手法をもってしても要求を満足することはできていない。そのため、IPS（In-Plane Switching）モード、OCB（Optically Compensatory Bend）モード、VA（Vertically Aligned）モードなど、TNモードとは異なる液晶表示装置が研究されている。特にVAモードはコントラストが高く、比較的製造の歩留まりが高いことからTV用の液晶表示装置として着目されている。

【0003】

セルロースアシレートフィルムは、他のポリマーフィルムと比較して、光学的等方性が高い（レターデーション値が低い）との特徴がある。従って、光学的等方性が要求される用途、例えば偏光板には、セルロースアセテートフィルムを用いることが普通である。

一方、液晶表示装置の光学補償シート（位相差フィルム）には、逆に光学的異方性（高いレターデーション値）が要求される。特にVA用の光学補償シートでは30乃至200nmの面内レターデーション（Re）、70乃至400nmの厚さ方向レターデーション（Rth）が必要とされる。従って、光学補償シートとしては、ポリカーボネートフィルムやポリスルホンフィルムのようなレターデーション値が高い合成ポリマーフィルムを用いることが普通であった。厚さ方向のレターデーション値と面内レターデーション値とは、それぞれ下記式にしたがって算出される光学特性値である。

$$R_e = (n_x - n_y) \times d$$

$$R_{th} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

式中、 n_x はフィルム平面内のx方向の屈折率であり、 n_y はフィルム平面内のy方向の屈折率であり、 n_z はフィルム面と直交する方向の屈折率であり、 d はフィルムの厚み（ μm ）である。

【0004】

以上のように光学材料の技術分野では、ポリマーフィルムに光学的異方性（高いレターデーション値）が要求される場合には合成ポリマーフィルムを使用し、光学的等方性（低いレターデーション値）が要求される場合にはセルロースアセテートフィルムを使用することが一般的であった。

【0005】

特許文献2には、従来の一般的な原則を覆して、光学的異方性が要求される用途にも使用できる高いレターデーション値を有するセルロースアセテートフィルムが開示されている。該特許文献2ではセルローストリアセテートで高いレターデーション値を実現するた

めに、少なくとも2つの芳香環を有する芳香族化合物、中でも1, 3, 5-トリアジン環を有する化合物を添加し、延伸処理を行っている。一般にセルローストリアセテートは延伸しにくい高分子素材であり、複屈折率を大きくすることは困難であることが知られているが、添加剤を延伸処理で同時に配向させることにより複屈折率を大きくすることを可能にし、高いレターデーション値を実現している。このフィルムは偏光板の保護膜を兼ねることができるため、安価で薄膜な液晶表示装置を提供することができる利点がある。

特許文献3には炭素数2~4のアシル基を置換基として有し、アセチル基の置換度をAとし、プロピオニル基またはブチリル基の置換度をBとしたとき、 $2.0 \leq A+B \leq 3.0$ 及び $A < 2.4$ を同時に満たすセルロースエステルを含有する光学フィルムであって、更に、波長590nmにおける遅相軸方向の屈折率 N_x 及び進相軸方向の屈折率 N_y が $0.0005 \leq N_x - N_y \leq 0.0050$ を満たすことを特徴とする光学フィルムが開示されている。特許文献4にはVAモード液晶表示装置に用いられる偏光板において、該偏光板が、偏光子と光学的に二軸性の混合脂肪酸セルロースエステルフィルムとを有し、液晶セルと偏光子の間に該光学的に二軸性の混合脂肪酸セルロースエステルフィルムが配置されていることを特徴とする偏光板が開示されている。

【0006】

上記方法は、安価でかつ薄い液晶表示装置が得られる点で有効である。しかしながら、近年、液晶表示装置が各種環境下で使用されることが多くなり、上記技術を用いたセルロースエステルフィルムではその環境下で光学補償機能に変化するという問題があった。特に、液晶セルと貼り合せる際に、セルロースエステルフィルムが環境の変化、特に湿度の影響を受け、その R_e レターデーション値、 R_{th} レターデーション値が変化し、光学補償能が変わるという問題があった。この問題の解決が要望されていた。

【特許文献1】特許第2587398号公報

【特許文献2】欧州特許出願公開0911656A2号明細書

【特許文献3】特開2002-71957号公報

【特許文献4】特開2002-270442号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、面内及び厚さ方向レターデーションの発現性に優れ、環境湿度によるレターデーション値の経時変化の少ない偏光板を提供することである。

本発明の第二の目的は、視野角特性の経時変化の少ない液晶表示装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の上記目的は以下の構成の偏光板および液晶表示装置手段によって達成される。

1. 防湿処理を施した容器に収納された偏光板であり、該偏光板に用いられている透明保護膜の少なくとも1つは、下記式(I)および(II)で定義される $R_e(\lambda)$ および $R_{th}(\lambda)$ がそれぞれ下記式(III)および(IV)をみたすセルロースアシレートフィルムからなり、かつ該偏光膜を収納した状態での袋内の湿度が、温度25℃で、43%RH~65%RHの範囲にあることを特徴する偏光板。

式(I) : $R_e(\lambda) = (n_x - n_y) \times d$

式(II) : $R_{th}(\lambda) = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$

式(III) : $30 \leq R_e(590) \leq 200$

式(IV) : $70 \leq R_{th}(590) \leq 400$

上記式中、 $R_e(\lambda)$ は、波長 λ nmにおける正面レターデーション値(単位: nm)、 $R_{th}(\lambda)$ は、波長 λ nmにおける膜厚方向のレターデーション値(単位: nm)である。 n_x は、フィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり、 n_y は、フィルム面内の進相軸方向の屈折率であり、 n_z は、フィルムの厚み方向の屈折率であり、そしてdは、フィルムの厚さである。

2. 防湿処理を施した容器に収納された偏光板であり、該偏光板に用いられている透明保護膜の少なくとも1つは、 $R_e(\lambda)$ および $R_{th}(\lambda)$ がそれぞれ式 (III) および式 (IV) を満たすセルロースアシレートフィルムからなり、かつ偏光板を収納した状態での容器内の湿度が、該偏光板を液晶パネルに貼り合せるときの湿度に対して $\pm 15\% RH$ の範囲内にあることを特徴とする偏光板。

3. セルロースアシレートフィルムが下記式 (V) を満たすことを特徴とする上記1または2に記載の偏光板。

$$\text{式 (V)} : 230 \leq R_{th}(590) \leq 300$$

4. セルロースアシレートフィルムが、セルロースの水酸基がアセチル基および炭素原子数が3～22のアシル基で置換されたセルロースアシレートからなり、かつ該セルロースアシレートのアセチル基の置換度Aおよび炭素原子数が3～22のアシル基の置換度Bが、下記式 (VI) を満たすことを特徴とする上記1～3のいずれかに記載の偏光板。

$$\text{式 (VI)} : 2.0 \leq A + B \leq 3.0$$

5. 炭素原子数が3～22のアシル基が、ブタノイル基またはプロピオニル基であることを特徴とする上記4に記載の偏光板。

6. セルロースアシレートフィルムが、セルロースの6位の水酸基の置換度の総和が0.75以上であるセルロースアシレートからなることを特徴とする上記1～5のいずれかに記載の偏光板。

7. セルロースアシレートフィルムが、棒状および円盤状化合物からなるレターデーション発現剤から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする上記1～6のいずれかに記載の偏光板。

8. セルロースアシレートフィルムが、可塑剤、紫外線吸収剤および剥離剤から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする上記1～7のいずれかに記載の偏光板。

9. セルロースアシレートフィルムの膜厚が40～110 μm であることを特徴とする上記1～8のいずれかに記載の偏光板。

10. セルロースアシレートフィルムのガラス転移温度 T_g が70～135 $^{\circ}C$ であることを特徴とする上記1～9のいずれかに記載の偏光板。

11. セルロースアシレートフィルムの弾性率が1500～5000 MPaであることを特徴とする上記1～10のいずれかに記載の偏光板。

12. セルロースアシレートフィルムの25 $^{\circ}C$ 80% RHにおける平衡含水率が3.2%以下であることを特徴とする上記1～11のいずれかに記載の偏光板。

13. セルロースアシレートフィルムが、300 $g/m^2 \cdot 24 hr$ 以上1000 $g/m^2 \cdot 24 hr$ 以下の透湿度 (40 $^{\circ}C$ 、90% RH、24 hr; 膜厚80 μm 換算) を有することを特徴とする上記1～12のいずれかに記載の偏光板。

14. セルロースアシレートフィルムのヘイズが0.01～2%であることを特徴とする上記1～13のいずれかに記載の偏光板。

15. セルロースアシレートフィルムが、2次平均粒子径が0.2以上1.5 μm 以下の二酸化珪素微粒子を含有することを特徴とする上記1～14のいずれかに記載の偏光板。

16. セルロースアシレートフィルムの光弾性係数が $50 \times 10^{-13} cm^2/dyne$ 以下であることを特徴とする上記1～15のいずれかに記載の偏光板。

17. 偏光板の一方の保護膜の表面に、ハードコート層、防眩層、および反射防止層から選ばれる少なくとも一層を設けたことを特徴とする上記1～16のいずれかに記載の偏光板。

18. 上記1～17のいずれかに記載の偏光板を用いたことを特徴とする液晶表示装置。

19. 上記1～17のいずれかに記載の偏光板をセルの上下に用いたOCBまたはVAモード液晶表示装置。

20. 上記1～17のいずれかに記載の偏光板をセルのバックライト側に用いたVAモード液晶表示装置。

【発明の効果】

【0009】

本発明の偏光板は、面内及び厚さ方向レターデーションの発現性に優れ、環境湿度によるレターデーション値の変動が少ない。

また、本発明の液晶表示装置は、上記偏光板を備えており、視野角特性変化が少ない【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の偏光板は、防湿処理を施した容器に収納されており、収納した状態での容器内の湿度は、

(i) 25℃で、43%RH～65%RHの範囲にあるか、または

(ii) 本発明の偏光板を液晶パネルに貼り合せるときの湿度に対して±15%RHの範囲内にある。

そして本発明の偏光板に用いられている透明保護膜の少なくとも1つは、上記記式(I)および(II)で定義される $R_e(\lambda)$ および $R_{th}(\lambda)$ がそれぞれ上記式(III)および(IV)をみたすセルロースアシレートフィルムからなる。

まず、本発明に好ましく用いられる透明保護膜としてのセルロースアシレートについて詳細に記載する。

【0011】

[セルロースアシレート]

本発明のセルロースアシレートは、本発明の効果を発現する限りにおいて特に限定されない。そして、本発明においては異なる2種類以上のセルロースアシレートを混合して用いても良い。しかし、その中でも好ましいセルロースアシレートとして、以下の素材を挙げることができる。すなわち、セルロースアシレートが、セルロースの水酸基への置換度が下記式(VI)を満足するセルロースアシレートである。

式(VI) : $2.0 \leq A + B \leq 3.0$

ここで、A及びBはセルロースの水酸基が置換されているアシル基の置換度を表し、Aはアセチル基の置換度、またBは炭素原子数3～22のアシル基の置換度である。

【0012】

セルロースを構成する β -1, 4結合しているグルコース単位は、2位、3位および6位に遊離の水酸基を有している。セルロースアシレートは、これらの水酸基の一部または全部をアシル基によりエステル化した重合体(ポリマー)である。アシル置換度は、2位、3位および6位のそれぞれについて、セルロースがエステル化している割合(100%のエステル化は置換度1)を意味する。本発明では、水酸基のアセチル基による置換度Aと炭素原子数3～22のアシル基による置換度Bの総和は、好ましくは2.2～2.86であり、特に好ましくは2.40～2.80である。また、置換度Bは1.50以上、特に1.7以上が好ましい。さらに置換度Bは、その28%以上が6位水酸基の置換度であることが好ましく、より好ましくは30%以上あり、31%がさらに好ましく、特に32%以上であることが好ましい。また、セルロースアシレートの6位水酸基に関する置換度AとBの総和が0.75以上のものも好ましく、より好ましくは0.80以上、特に好ましくは0.85以上である。これらのセルロースアシレートにより溶解性の好ましい溶液が作製でき、特に非塩素系有機溶媒において、良好な溶液の作製が可能となる。更に粘度が低くろ過性のよい溶液の作成が可能となる。

【0013】

本発明のセルロースアシレートの炭素数3～22のアシル基としては、脂肪族基でもアシル基でもよく、特に限定されない。具体的には、例えばセルロースのアルキルカルボニルエステル、アルケニルカルボニルエステルあるいは芳香族カルボニルエステル、芳香族アルキルカルボニルエステルなどであり、それぞれさらに置換された基を有していてもよい。これらの好ましいアシル基としては、プロピオニル、ブタノイル、ケプタノイル、ヘキサノイル、オクタノイル、デカノイル、ドデカノイル、トリデカノイル、テトラデカノイル、ヘキサデカノイル、オクタデカノイル、iso-ブタノイル、t-ブタノイル、シクロヘキサンカルボニル、オレオイル、ベンゾイル、ナフチルカルボニル、シンナモイル基などを挙げることが出来る。これらの中でも、プロピオニル、ブタノイル、ドデカノイル

、オクタデカノイル、*tert*-ブタノイル、オレオイル、ベンゾイル、ナフチルカルボニル、シンナモイルなどである。特に好ましくはプロピオニル、ブタノイルである。

【0014】

(セルロースアシレートの合成方法)

セルロースアシレートの合成方法の基本的な原理は、右田他、木材化学180～190頁(共立出版、1968年)に記載されている。代表的な合成方法は、カルボン酸無水物-酢酸-硫酸触媒による液相酢化法である。具体的には、綿花リントや木材パルプ等のセルロース原料を適量の酢酸で前処理した後、予め冷却したカルボン酸化混液に投入してエステル化し、完全セルロースアシレート(2位、3位および6位のアシル置換度の合計が、ほぼ3.00)を合成する。上記カルボン酸化混液は、一般に溶媒としての酢酸、エステル化剤としての無水カルボン酸および触媒としての硫酸を含む。無水カルボン酸は、これと反応するセルロースおよび系内に存在する水分の合計よりも、化学量論的に過剰量で使用する事が普通である。アシル化反応終了後に、系内に残存している過剰の無水カルボン酸の加水分解およびエステル化触媒の一部の中和のために、中和剤(例えば、カルシウム、マグネシウム、鉄、アルミニウムまたは亜鉛の炭酸塩、酢酸塩または酸化物)の水溶液を添加する。次に、得られた完全セルロースアシレートを少量の酢化反応触媒(一般には、残存する硫酸)の存在下で、50～90℃に保つことによりケン化熟成し、所望のアシル置換度および重合度を有するセルロースアシレートまで変化させる。所望のセルロースアシレートが得られた時点で、系内に残存している触媒を前記のような中和剤を用いて完全に中和するか、あるいは中和することなく水または希硫酸中にセルロースアシレート溶液を投入(あるいは、セルロースアシレート溶液中に、水または希硫酸を投入)してセルロースアシレートを分離し、洗浄および安定化处理によりセルロースアシレートを得る。

【0015】

本発明のセルロースアシレートフィルムは、フィルムを構成するポリマー成分が実質的に上記で説明した好ましいセルロースアシレートからなることが好ましい。『実質的に』とは、ポリマー成分の55質量%以上(好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上)を意味する。

フィルム製造の原料としては、セルロースアシレート粒子を使用することが好ましい。使用する粒子の90質量%以上は、0.5～5mmの粒子径を有することが好ましい。また、使用する粒子の50質量%以上が1～4mmの粒子径を有することが好ましい。セルロースアシレート粒子は、なるべく球形に近い形状を有することが好ましい。

本発明で好ましく用いられるセルロースアシレートの重合度は、粘度平均重合度が好ましくは200～700、より好ましくは250～550、更に好ましくは250～400であり、特に好ましくは粘度平均重合度250～350である。平均重合度は、宇田らの極限粘度法(宇田和夫、斉藤秀夫、繊維学会誌、第18巻第1号、105～120頁、1962年)により測定できる。更に特開平9-95538に詳細に記載されている。

【0016】

低分子成分が除去されると、平均分子量(重合度)が高くなるが、粘度は通常のセルロースアシレートよりも低くなるため有用である。低分子成分の少ないセルロースアシレートは、通常の方法で合成したセルロースアシレートから低分子成分を除去することにより得ることができる。低分子成分の除去は、セルロースアシレートを適当な有機溶媒で洗浄することにより実施できる。なお、低分子成分の少ないセルロースアシレートを製造する場合、酢化反応における硫酸触媒量を、セルロース100質量に対して0.5～25質量部に調整することが好ましい。硫酸触媒の量を上記範囲にすると、分子量分布の点でも好ましい(分子量分布の均一な)セルロースアシレートを合成することができる。

本発明のセルロースアシレートフィルムの製造時に使用される際には、セルロースアシレートの含水率は2質量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは1質量%以下であり、特に0.7質量%以下の含水率を有するセルロースアシレートが好ましい。一般に、セルロースアシレートは、水を含有しており2.5～5質量%が知られている。本発

明でこのセルロースアシレートに含ま率にするためには、乾燥することが必要であり、その方法は目的とする含ま率になれば特に限定されない。

本発明のこれらのセルロースアシレートは、その原料綿や合成方法は発明協会公開技報（公技番号 2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会）にて7頁～12頁に詳細に記載されている。

【0017】

（添加剤）

本発明のセルロースアシレート溶液には、各調製工程において用途に応じた種々の添加剤（例えば、可塑剤、紫外線防止剤、劣化防止剤、レターデーション（光学異方性）調節剤、微粒子、剥離剤、赤外吸収剤、など）を加えることができ、それらは固体でもよく油状物でもよい。すなわち、その融点や沸点において特に限定されるものではない。例えば20℃以下と20℃以上の紫外線吸収材料の混合や、同様に可塑剤の混合などであり、例えば特開平2001-151901号公報などに記載されている。剥離剤としてはクエン酸のエチルエステル類が例として挙げられる。さらにまた、赤外吸収染料としては例えば特開平2001-194522号公報に記載されている。またその添加する時期はドープ作製工程において何れで添加しても良いが、ドープ調製工程の最後の調製工程に添加剤を添加し調製する工程を加えて行ってもよい。更にまた、各素材の添加量は機能が発現する限りにおいて特に限定されない。また、セルロースアシレートフィルムが多層から形成される場合、各層の添加物の種類や添加量が異なってもよい。例えば特開平2001-151902号公報などに記載されているが、これらは従来から知られている技術である。これら添加剤の種類や添加量の選択によって、セルロースアシレートフィルムのガラス転移点 T_g を70～135℃に、引張試験機で測定する弾性率を1500～5000 MPaとすることが好ましい。

さらにこれらの詳細は、発明協会公開技報（公技番号 2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会）にて16頁以降に詳細に記載され、例示されている素材が好ましく用いられる。

【0018】

（レターデーション発現剤）

本発明ではレターデーション値を発現するため、少なくとも二つの芳香族環を有する化合物をレターデーション発現剤として好ましく用いることができる。レターデーション発現剤は、ポリマー100重量部に対して、0.05乃至20重量部の範囲で使用する事が好ましく、0.1乃至10重量部の範囲で使用する事がより好ましく、0.2乃至5重量部の範囲で使用する事がさらに好ましく、0.5乃至2重量部の範囲で使用する事が最も好ましい。二種類以上のレターデーション発現剤を併用してもよい。

レターデーション発現剤は、250乃至400nmの波長領域に最大吸収を有することが好ましく、可視領域に実質的に吸収を有していないことが好ましい。

【0019】

本明細書において、「芳香族環」は、芳香族炭化水素環に加えて、芳香族性ヘテロ環を含む。

芳香族炭化水素環は、6員環（すなわち、ベンゼン環）であることが特に好ましい。

芳香族性ヘテロ環は一般に、不飽和ヘテロ環である。芳香族性ヘテロ環は、5員環、6員環または7員環であることが好ましく、5員環または6員環であることがさらに好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、最多の二重結合を有する。ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子が好ましく、窒素原子が特に好ましい。芳香族性ヘテロ環の例には、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、フラザン環、トリアゾール環、ピラン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環および1,3,5-トリアジン環が含まれる。

芳香族環としては、ベンゼン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラ

ジン環および 1, 3, 5-トリアジン環が好ましく、特に 1, 3, 5-トリアジン環が好ましく用いられる。具体的には、例えば特開 2001-166144 号公報に開示の化合物が好ましく用いられる。

【0020】

レターデーション発現剤が有する芳香族環の数は、2 乃至 20 であることが好ましく、2 乃至 12 であることがより好ましく、2 乃至 8 であることがさらに好ましく、2 乃至 6 であることが最も好ましい。

二つの芳香族環の結合関係は、(a) 縮合環を形成する場合、(b) 単結合で直結する場合および (c) 連結基を介して結合する場合に分類できる（芳香族環のため、スピロ結合は形成できない）。結合関係は、(a) ~ (c) のいずれでもよい。

【0021】

(a) の縮合環（二つ以上の芳香族環の縮合環）の例には、インデン環、ナフタレン環、アズレン環、フルオレン環、フェナントレン環、アントラセン環、アセナフチレン環、ビフェニレン環、ナフタセン環、ピレン環、インドール環、イソインドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、インドリジン環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、プリン環、インダゾール環、クロメン環、キノリン環、イソキノリン環、キノリジン環、キナゾリン環、シンノリン環、キノキサリン環、フタラジン環、プテリジン環、カルバゾール環、アクリジン環、フェナントリジン環、キサテン環、フェナジン環、フェノチアジン環、フェノキサチイン環、フェノキサジン環およびチアントレン環が含まれる。ナフタレン環、アズレン環、インドール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環およびキノリン環が好ましい。

【0022】

(b) の単結合は、二つの芳香族環の炭素原子間の結合であることが好ましい。二以上の単結合で二つの芳香族環を結合して、二つの芳香族環の間に脂肪族環または非芳香族性複素環を形成してもよい。

【0023】

(c) の連結基も、二つの芳香族環の炭素原子と結合することが好ましい。連結基は、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、-CO-、-O-、-NH-、-S-またはそれらの組み合わせであることが好ましい。組み合わせからなる連結基の例を以下に示す。なお、以下の連結基の例の左右の関係は、逆になってもよい。

- c 1 : -CO-O-
- c 2 : -CO-NH-
- c 3 : -アルキレン-O-
- c 4 : -NH-CO-NH-
- c 5 : -NH-CO-O-
- c 6 : -O-CO-O-
- c 7 : -O-アルキレン-O-
- c 8 : -CO-アルケニレン-
- c 9 : -CO-アルケニレン-NH-
- c 10 : -CO-アルケニレン-O-
- c 11 : -アルキレン-CO-O-アルキレン-O-CO-アルキレン-
- c 12 : -O-アルキレン-CO-O-アルキレン-O-CO-アルキレン-O-
- c 13 : -O-CO-アルキレン-CO-O-
- c 14 : -NH-CO-アルケニレン-
- c 15 : -O-CO-アルケニレン-

【0024】

芳香族環および連結基は、置換基を有していてもよい。

置換基の例には、ハロゲン原子 (F、Cl、Br、I)、ヒドロキシル、カルボキシル、シアノ、アミノ、ニトロ、スルホ、カルバモイル、スルファモイル、ウレイド、アルキ

ル基、アルケニル基、アルキニル基、脂肪族アシル基、脂肪族アシルオキシ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、脂肪族アミド基、脂肪族スルホンアミド基、脂肪族置換アミノ基、脂肪族置換カルバモイル基、脂肪族置換スルファモイル基、脂肪族置換ウレイド基および非芳香族性複素環基が含まれる。

【0025】

アルキル基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。環状アルキル基よりも鎖状アルキル基の方が好ましく、直鎖状アルキル基が特に好ましい。アルキル基は、さらに置換基（例、ヒドロキシ、カルボキシ、アルコキシ基、アルキル置換アミノ基）を有していてもよい。アルキル基の（置換アルキル基を含む）例には、メチル、エチル、*n*-ブチル、*n*-ヘキシル、2-ヒドロキシエチル、4-カルボキシブチル、2-メトキシエチルおよび2-ジエチルアミノエチルが含まれる。

アルケニル基の炭素原子数は、2乃至8であることが好ましい。環状アルケニル基よりも鎖状アルケニル基の方が好ましく、直鎖状アルケニル基が特に好ましい。アルケニル基は、さらに置換基を有していてもよい。アルケニル基の例には、ビニル、アリルおよび1-ヘキセニルが含まれる。

アルキニル基の炭素原子数は、2乃至8であることが好ましい。環状アルキニル基よりも鎖状アルキニル基の方が好ましく、直鎖状アルキニル基が特に好ましい。アルキニル基は、さらに置換基を有していてもよい。アルキニル基の例には、エチニル、1-ブチニルおよび1-ヘキシニルが含まれる。

【0026】

脂肪族アシル基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族アシル基の例には、アセチル、プロパノイルおよびブタノイルが含まれる。

脂肪族アシルオキシ基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族アシルオキシ基の例には、アセトキシが含まれる。

アルコキシ基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。アルコキシ基は、さらに置換基（例、アルコキシ基）を有していてもよい。アルコキシ基の（置換アルコキシ基を含む）例には、メトキシ、エトキシ、ブトキシおよびメトキシエトキシが含まれる。

アルコキシカルボニル基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニルおよびエトキシカルボニルが含まれる。

アルコキシカルボニルアミノ基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、メトキシカルボニルアミノおよびエトキシカルボニルアミノが含まれる。

【0027】

アルキルチオ基の炭素原子数は、1乃至12であることが好ましい。アルキルチオ基の例には、メチルチオ、エチルチオおよびオクチルチオが含まれる。

アルキルスルホニル基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。アルキルスルホニル基の例には、メタンスルホニルおよびエタンスルホニルが含まれる。

脂肪族アミド基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族アミド基の例には、アセトアミドが含まれる。

脂肪族スルホンアミド基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。脂肪族スルホンアミド基の例には、メタンスルホンアミド、ブタンスルホンアミドおよび*n*-オクタンスルホンアミドが含まれる。

脂肪族置換アミノ基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族置換アミノ基の例には、ジメチルアミノ、ジエチルアミノおよび2-カルボキシエチルアミノが含まれる。

脂肪族置換カルバモイル基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。脂肪族置換カルバモイル基の例には、メチルカルバモイルおよびジエチルカルバモイルが含まれる。

脂肪族置換スルファモイル基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。脂肪族

置換スルファモイル基の例には、メチルスルファモイルおよびジエチルスルファモイルが含まれる。

脂肪族置換ウレイド基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。脂肪族置換ウレイド基の例には、メチルウレイドが含まれる。

非芳香族性複素環基の例には、ピペリジノおよびモルホリノが含まれる。

レターデーション発現剤の分子量は、300乃至800であることが好ましい

【0028】

本発明では1, 3, 5-トリアジン環を用いた化合物の他に直線的な分子構造を有する棒状化合物も好ましく用いることができる。直線的な分子構造とは、熱力学的に最も安定な構造において棒状化合物の分子構造が直線的であることを意味する。熱力学的に最も安定な構造は、結晶構造解析または分子軌道計算によって求めることができる。例えば、分子軌道計算ソフト（例、WinMOPAC2000、富士通（株）製）を用いて分子軌道計算を行い、化合物の生成熱が最も小さくなるような分子の構造を求めることができる。分子構造が直線的であるとは、上記のように計算して求められる熱力学的に最も安定な構造において、分子構造で主鎖の構成する角度が140度以上であることを意味する。

【0029】

少なくとも二つの芳香族環を有する棒状化合物としては、下記一般式（1）で表される化合物が好ましい。

一般式（1）： $Ar1-L1-Ar2$

上記一般式（1）において、 $Ar1$ および $Ar2$ は、それぞれ独立に、芳香族基である。

本発明において、芳香族基は、アリール基（芳香族性炭化水素基）、置換アリール基、芳香族性ヘテロ環基および置換芳香族性ヘテロ環基を含む。

アリール基および置換アリール基の方が、芳香族性ヘテロ環基および置換芳香族性ヘテロ環基よりも好ましい。芳香族性ヘテロ環基のヘテロ環は、一般には不飽和である。芳香族性ヘテロ環は、5員環、6員環または7員環であることが好ましく、5員環または6員環であることがさらに好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に最多の二重結合を有する。ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子または硫黄原子が好ましく、窒素原子または硫黄原子がさらに好ましい。芳香族基の芳香族環としては、ベンゼン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環およびピラジン環が好ましく、ベンゼン環が特に好ましい。

【0030】

置換アリール基および置換芳香族性ヘテロ環基の置換基の例には、ハロゲン原子（F、Cl、Br、I）、ヒドロキシル、カルボキシル、シアノ、アミノ、アルキルアミノ基（例、メチルアミノ、エチルアミノ、ブチルアミノ、ジメチルアミノ）、ニトロ、スルホ、カルバモイル、アルキルカルバモイル基（例、N-メチルカルバモイル、N-エチルカルバモイル、N, N-ジメチルカルバモイル）、スルファモイル、アルキルスルファモイル基（例、N-メチルスルファモイル、N-エチルスルファモイル、N, N-ジメチルスルファモイル）、ウレイド、アルキルウレイド基（例、N-メチルウレイド、N, N-ジメチルウレイド、N, N, N'-トリメチルウレイド）、アルキル基（例、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘプチル、オクチル、イソプロピル、s-ブチル、t-アミル、シクロヘキシル、シクロペンチル）、アルケニル基（例、ビニル、アリル、ヘキセニル）、アルキニル基（例、エチニル、ブチニル）、アシル基（例、ホルミル、アセチル、ブチリル、ヘキサノイル、ラウリル）、アシルオキシ基（例、アセトキシ、ブチリルオキシ、ヘキサノイルオキシ、ラウリルオキシ）、アルコキシ基（例、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ）、アリールオキシ基（例、フェノキシ）、アルコキシカルボニル基（例、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、ペンチルオキシカルボニル、ヘプチルオキシカルボニル）、アリールオキシカルボニル基（例、フェノキシカルボニル）、アルコキシカルボニルアミノ基（例、ブトキシカルボニルアミノ、ヘキシルオキシカル

ボニルアミノ)、アルキルチオ基(例、メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、ブチルチオ、ペンチルチオ、ヘプチルチオ、オクチルチオ)、アリールチオ基(例、フェニルチオ)、アルキルスルホニル基(例、メチルスルホニル、エチルスルホニル、プロピルスルホニル、ブチルスルホニル、ペンチルスルホニル、ヘプチルスルホニル、オクチルスルホニル)、アミド基(例、アセトアミド、ブチルアミド基、ヘキシルアミド、ラウリルアミド)および非芳香族性複素環基(例、モルホリル、ピラジニル)が含まれる。

【0031】

置換アリール基および置換芳香族性ヘテロ環基の置換基としては、ハロゲン原子、シアノ、カルボキシル、ヒドロキシル、アミノ、アルキル置換アミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基およびアルキル基が好ましい。

アルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基のアルキル部分とアルキル基とは、さらに置換基を有していてもよい。アルキル部分およびアルキル基の置換基の例には、ハロゲン原子、ヒドロキシル、カルボキシル、シアノ、アミノ、アルキルアミノ基、ニトロ、スルホ、カルバモイル、アルキルカルバモイル基、スルファモイル、アルキルスルファモイル基、ウレイド、アルキルウレイド基、アルケニル基、アルキニル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アミド基および非芳香族性複素環基が含まれる。アルキル部分およびアルキル基の置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル、アミノ、アルキルアミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニル基およびアルコキシ基が好ましい。

【0032】

一般式(1)において、L1は、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、-O-、-CO-およびそれらの組み合わせからなる基から選ばれる二価の連結基である。

アルキレン基は、環状構造を有していてもよい。環状アルキレン基としては、シクロヘキシレンが好ましく、1,4-シクロヘキシレンが特に好ましい。鎖状アルキレン基としては、直鎖状アルキレン基の方が分岐を有するアルキレン基よりも好ましい。

アルキレン基の炭素原子数は、1乃至20であることが好ましく、より好ましくは1乃至15であり、さらに好ましくは1乃至10であり、さらに好ましくは1乃至8であり、最も好ましくは1乃至6である。

【0033】

アルケニレン基およびアルキニレン基は、環状構造よりも鎖状構造を有することが好ましく、分岐を有する鎖状構造よりも直鎖状構造を有することがさらに好ましい。

アルケニレン基およびアルキニレン基の炭素原子数は、好ましくは2乃至10であり、より好ましくは2乃至8であり、さらに好ましくは2乃至6であり、さらに好ましくは2乃至4であり、最も好ましくは2(ビニレンまたはエチニレン)である。

アリール基は、炭素原子数は6乃至20であることが好ましく、より好ましくは6乃至16であり、さらに好ましくは6乃至12である。

【0034】

一般式(1)の分子構造において、L1を挟んで、Ar1とAr2とが形成する角度は、140度以上であることが好ましい。

棒状化合物としては、下記式一般式(2)で表される化合物がさらに好ましい。

一般式(2): Ar1-L2-X-L3-Ar2

上記一般式(2)において、Ar1およびAr2は、それぞれ独立に、芳香族基である。芳香族基の定義および例は、一般式(I)のAr1およびAr2と同様である。

【0035】

一般式(2)において、L2およびL3は、それぞれ独立に、アルキレン基、-O-、-CO-およびそれらの組み合わせからなる基より選ばれる二価の連結基である。

アルキレン基は、環状構造よりも鎖状構造を有することが好ましく、分岐を有する鎖状

構造よりも直鎖状構造を有することがさらに好ましい。

アルキレン基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましく、より好ましくは1乃至8であり、さらに好ましくは1乃至6であり、さらに好ましくは1乃至4であり、1または2（メチレンまたはエチレン）であることが最も好ましい。

L2およびL3は、-O-CO-または-CO-O-であることが特に好ましい。

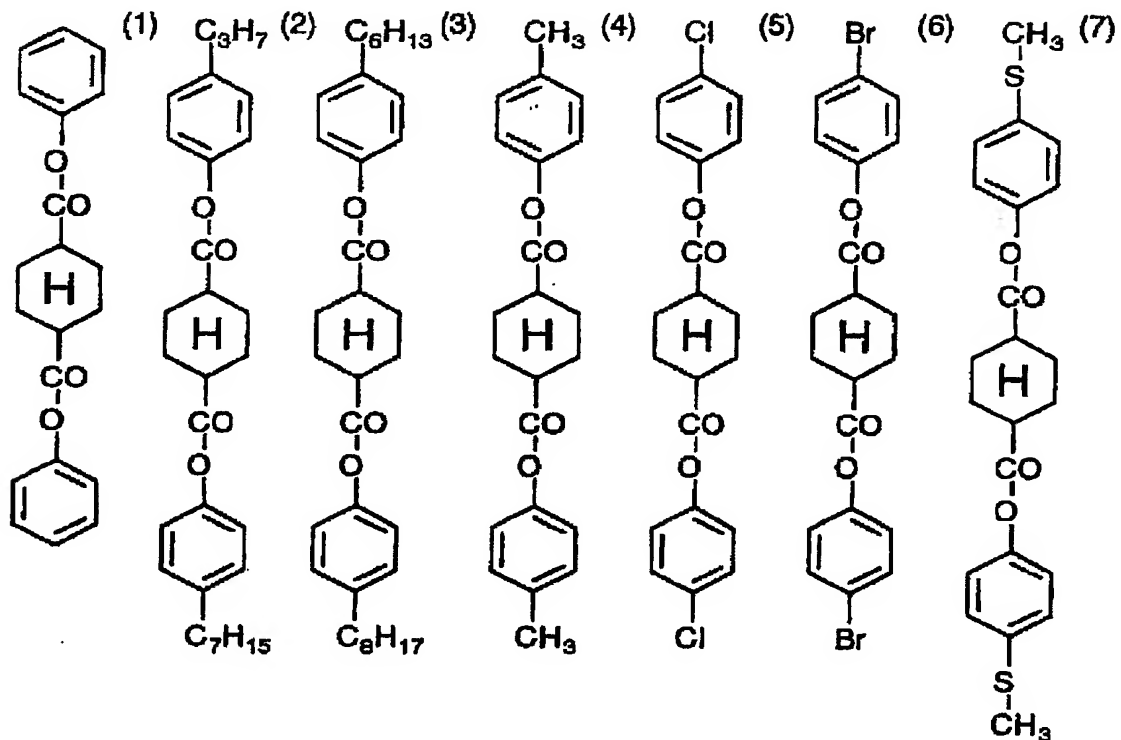
【0036】

一般式(2)において、Xは、1,4-シクロヘキシレン、ビニレンまたはエチニレンである。

以下に、一般式(1)で表される化合物の具体例を示す。

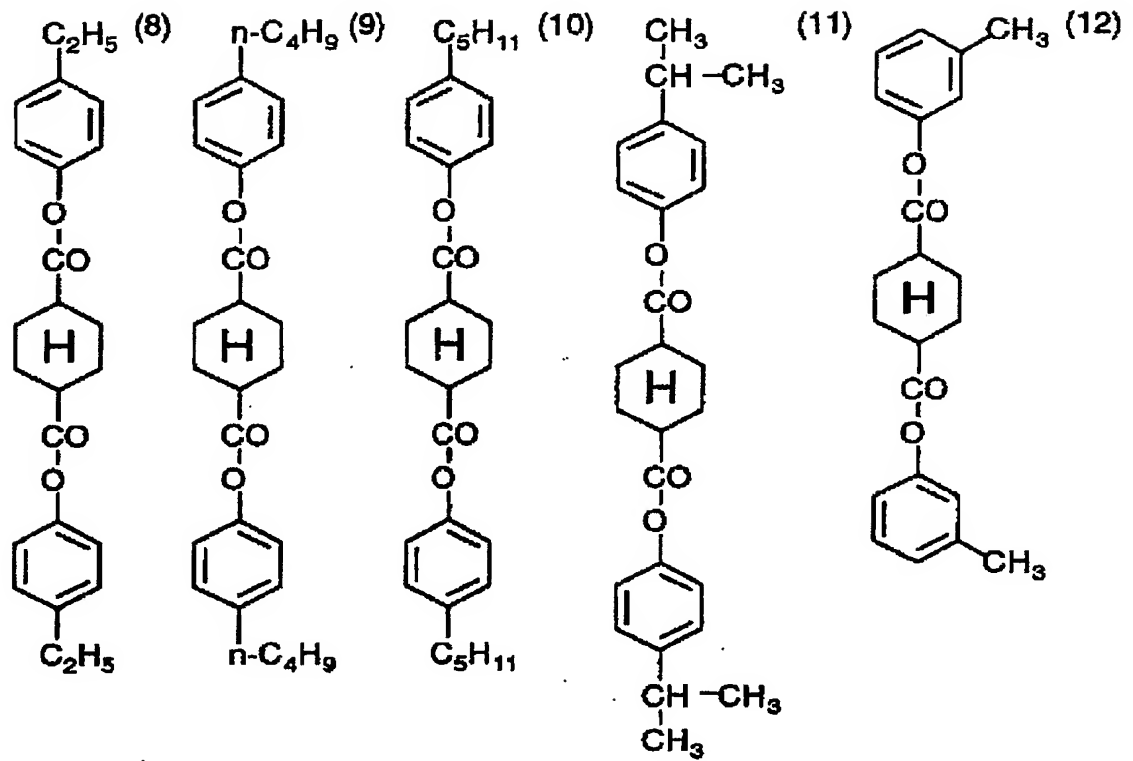
【0037】

【化1】



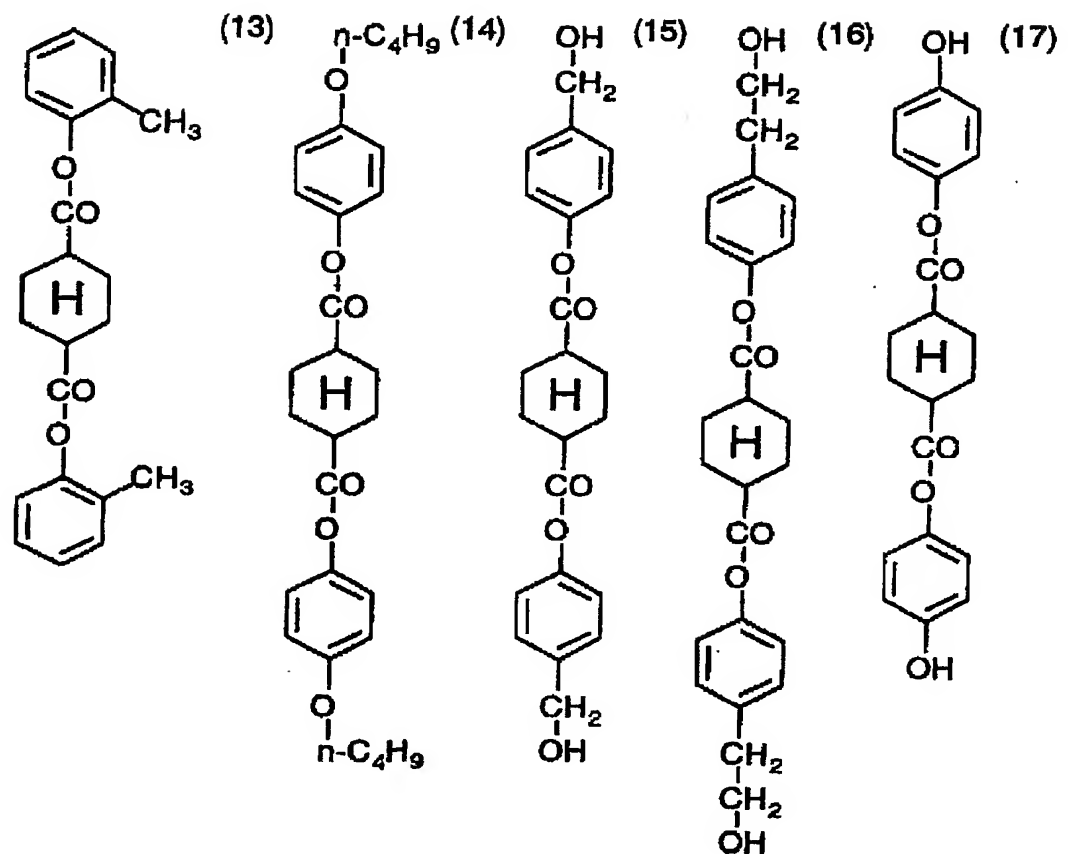
【0038】

【化 2】



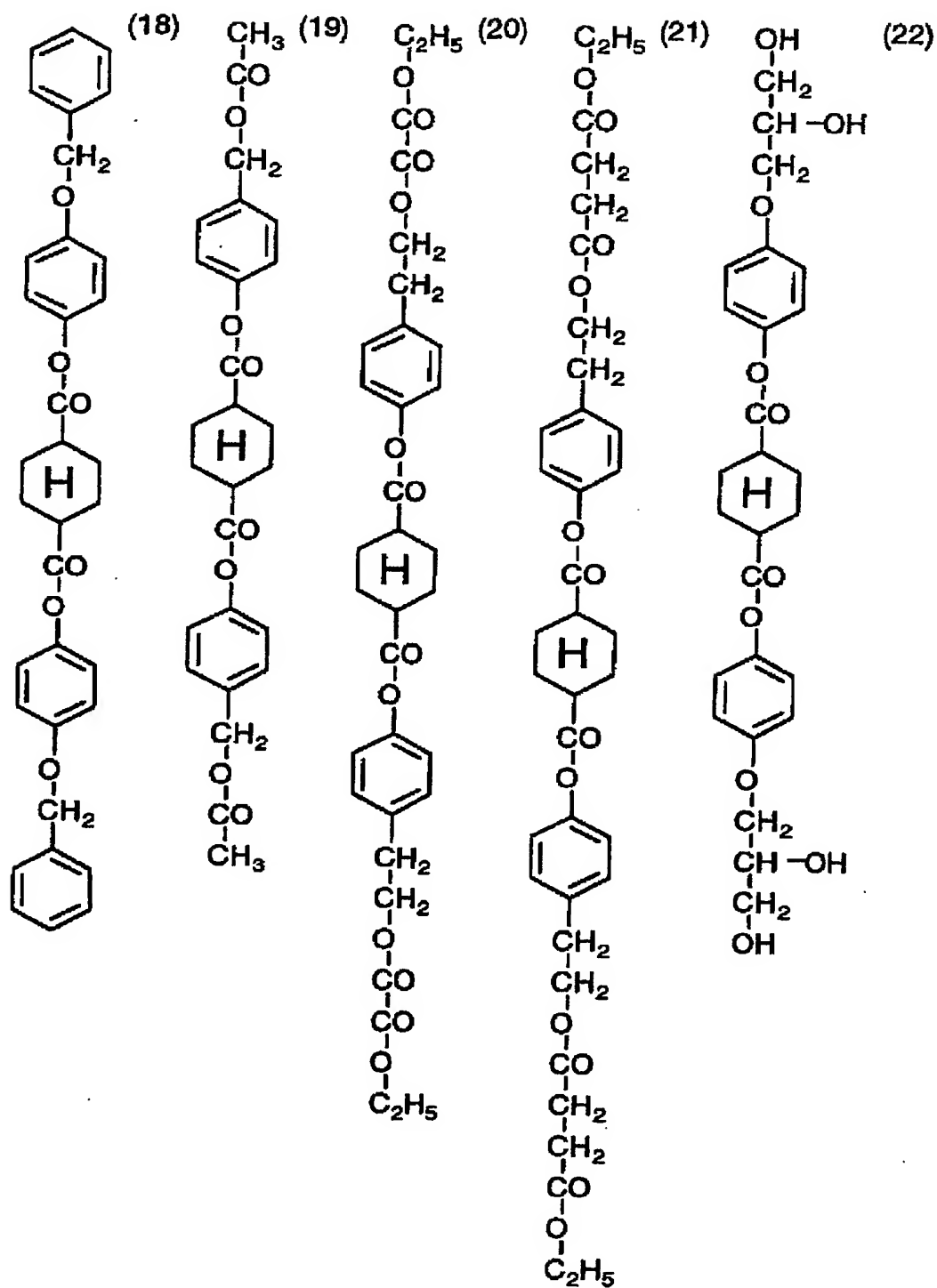
【 0 0 3 9 】

【化 3】



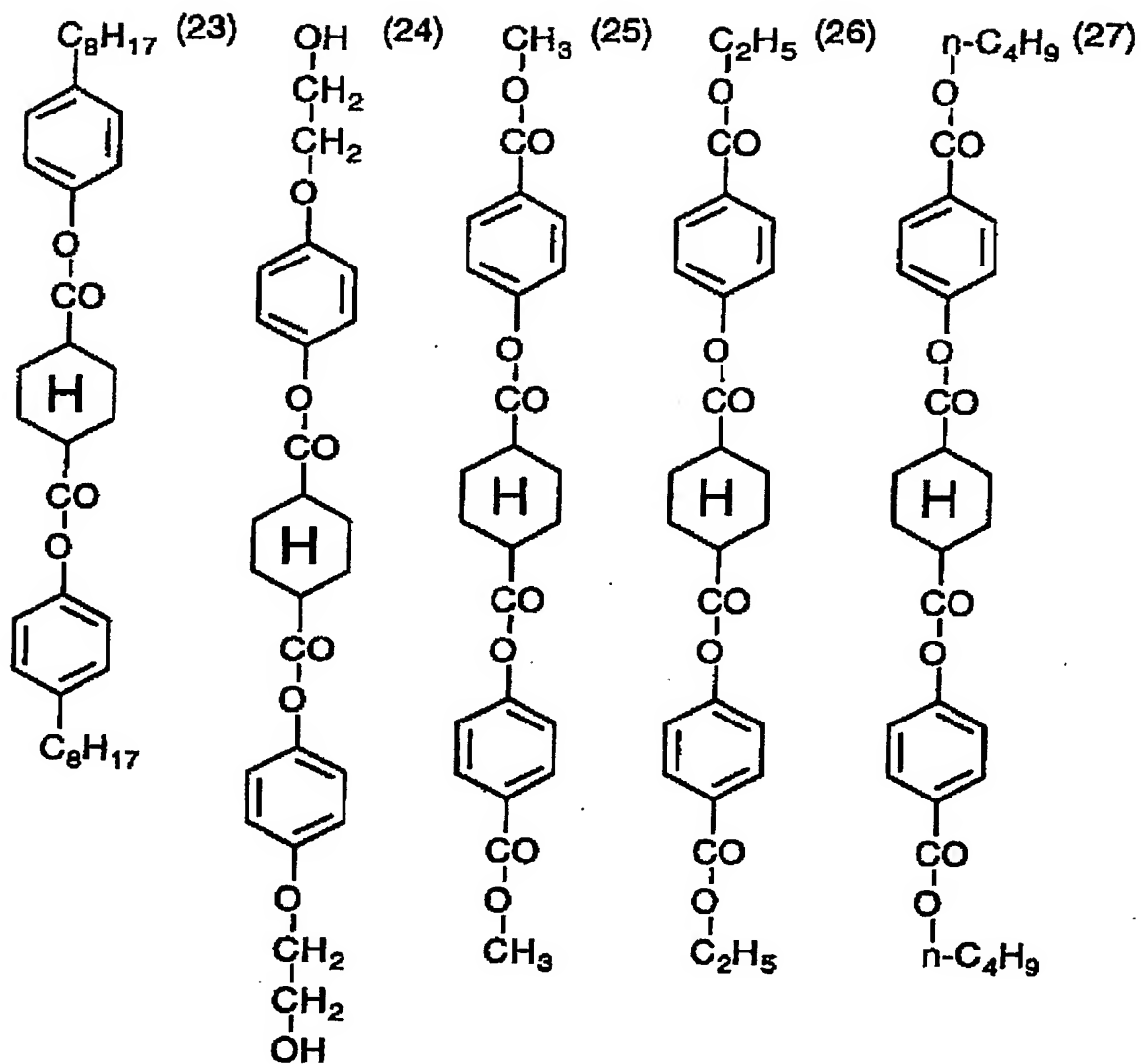
【0040】

【化4】



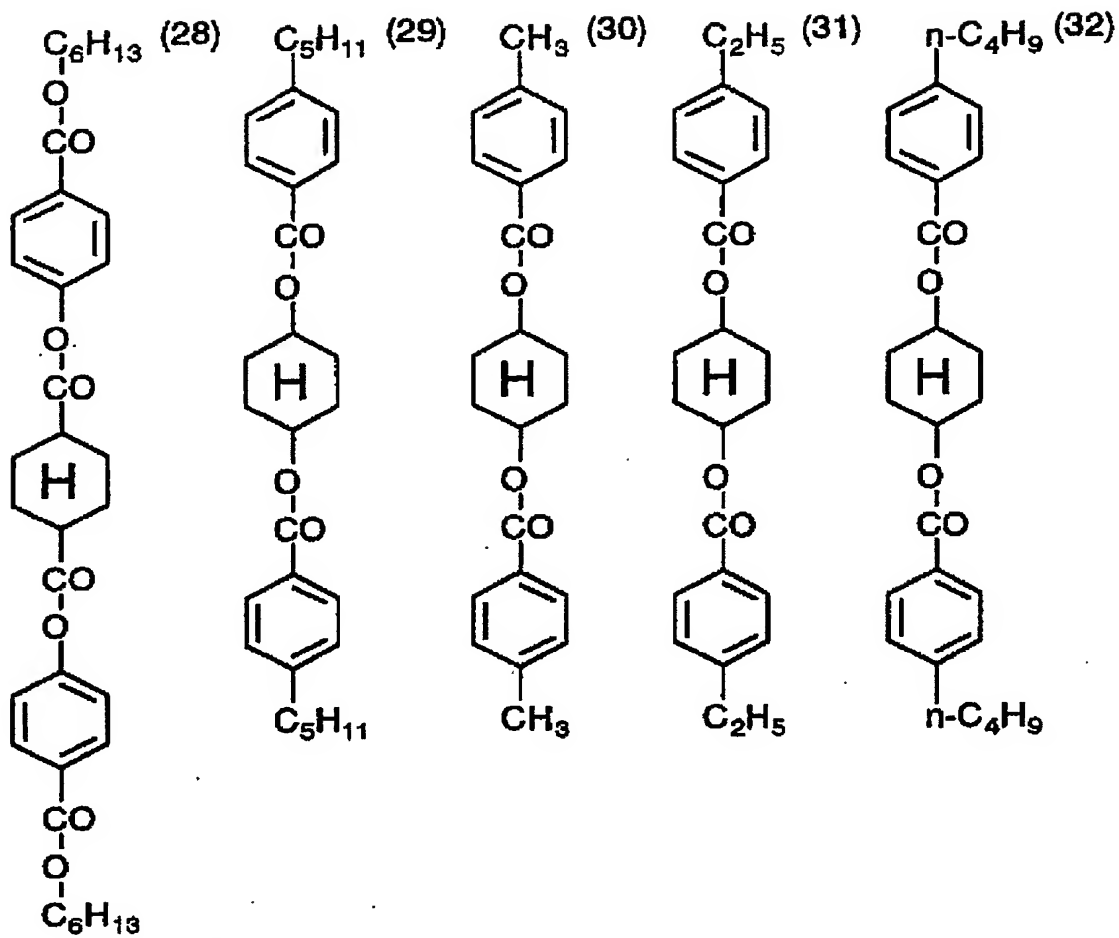
【0041】

【化5】



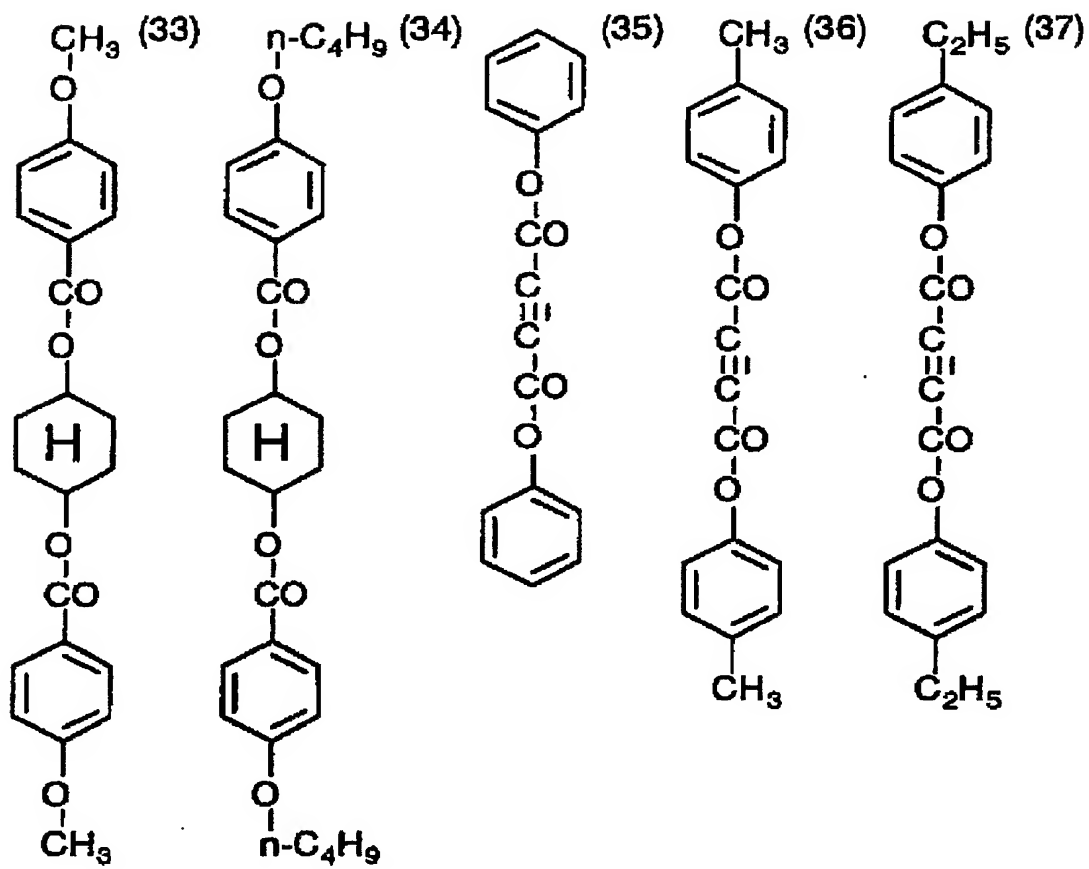
【0042】

【化 6】



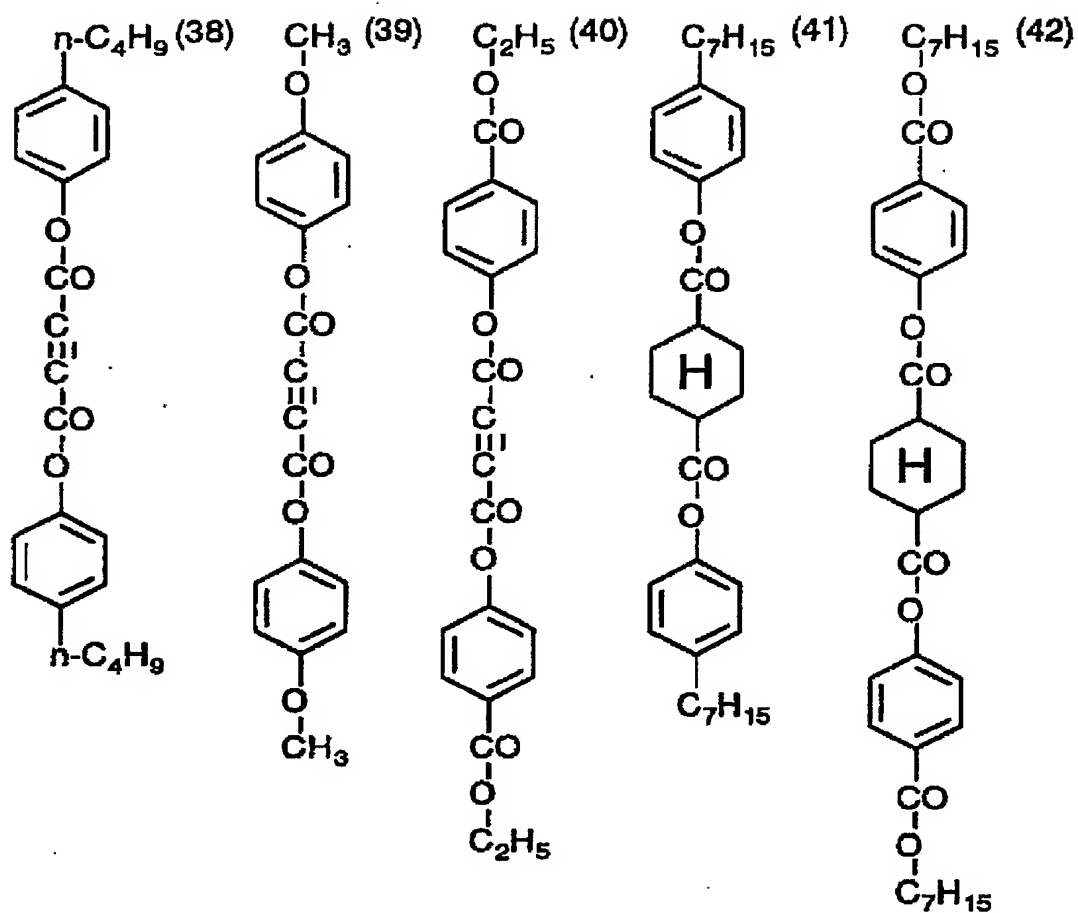
【0043】

【化 7】



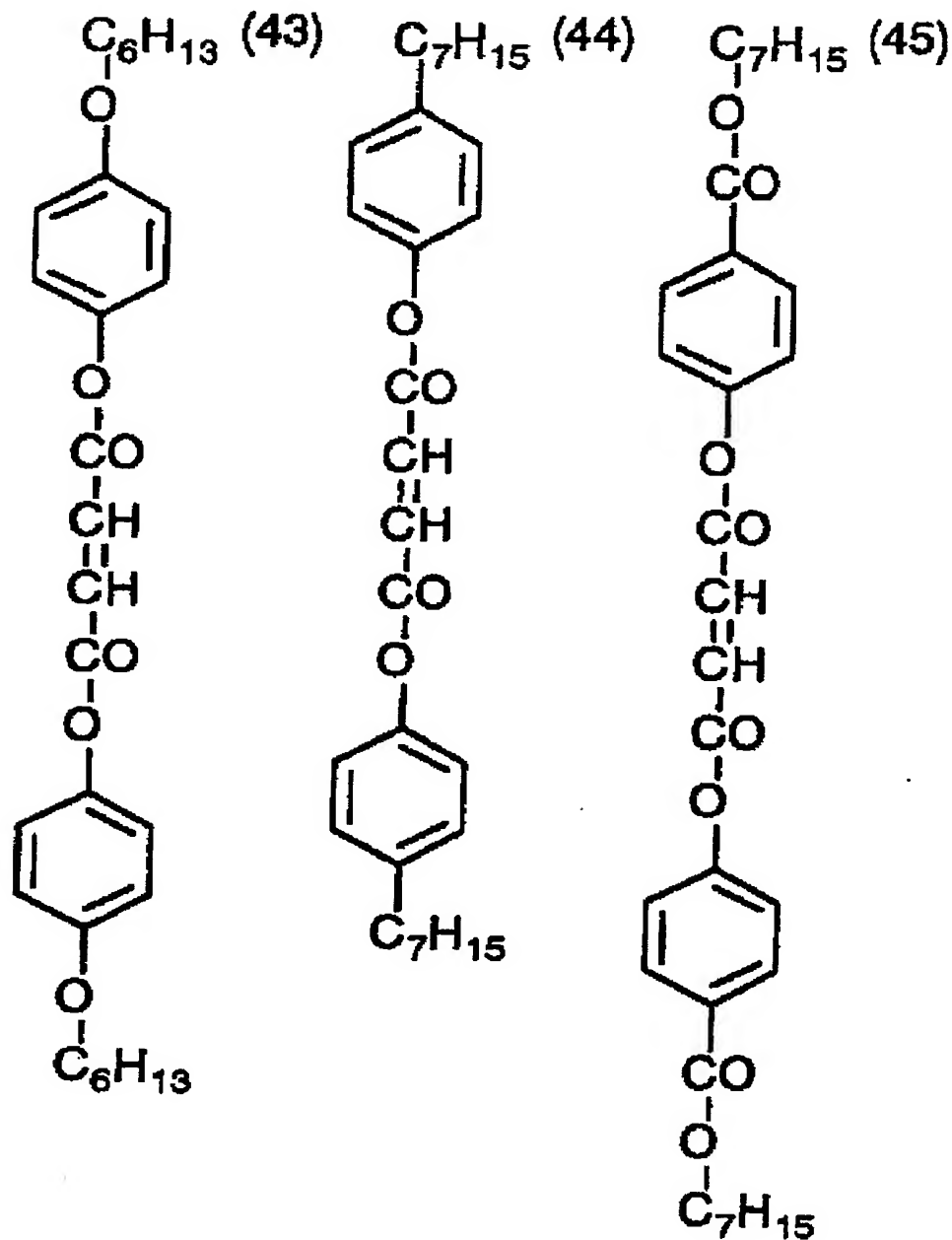
【0044】

【化 8】



【0045】

【化9】

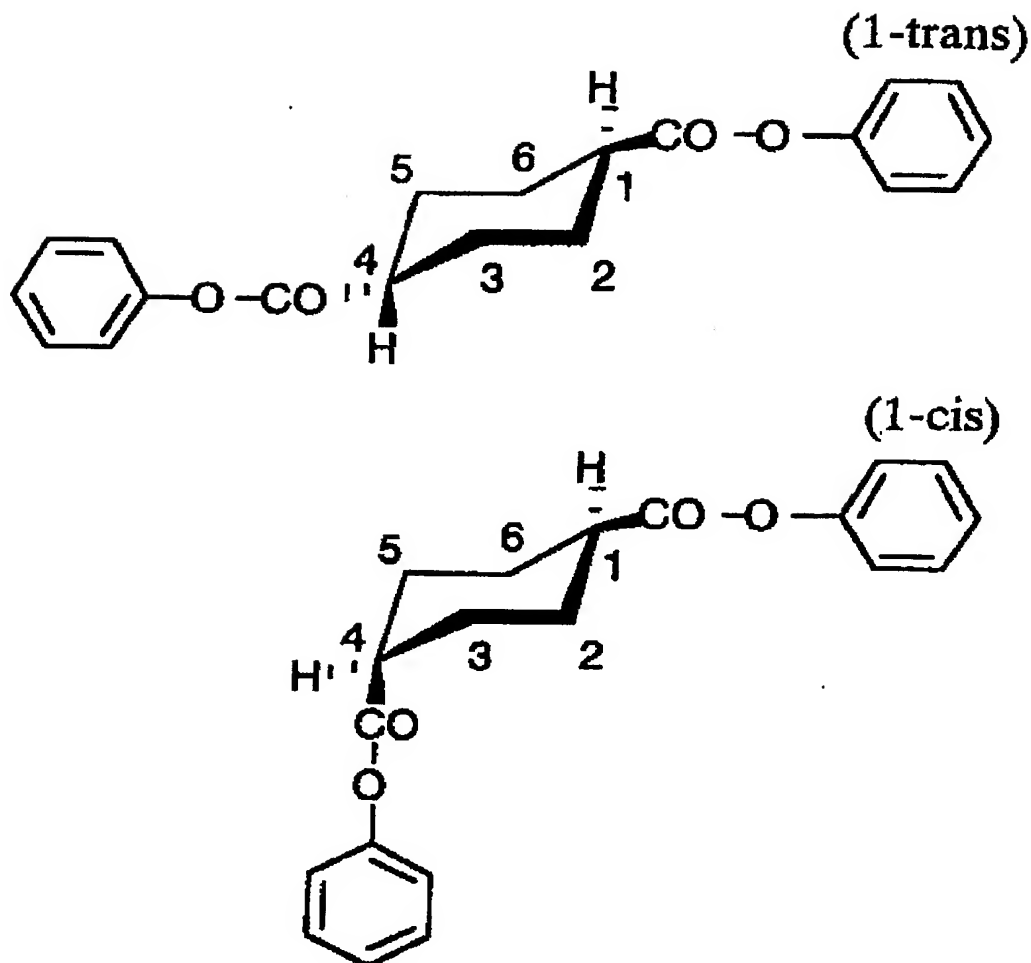


【0046】

具体例(1)～(34)、(41)、(42)は、シクロヘキサン環の1位と4位とに二つの不斉炭素原子を有する。ただし、具体例(1)、(4)～(34)、(41)、(42)は、対称なメソ型の分子構造を有するため光学異性体(光学活性)はなく、幾何異性体(トランス型とシス型)のみ存在する。具体例(1)のトランス型(1-trans)とシス型(1-cis)とを、以下に示す。

【0047】

【化10】



【0048】

前述したように、棒状化合物は直線的な分子構造を有することが好ましい。そのため、トランス型の方がシス型よりも好ましい。

具体例(2)および(3)は、幾何異性体に加えて光学異性体(合計4種の異性体)を有する。幾何異性体については、同様にトランス型の方がシス型よりも好ましい。光学異性体については、特に優劣はなく、D、Lあるいはラセミ体のいずれでもよい。

具体例(43)～(45)では、中心のビニレン結合にトランス型とシス型とがある。上記と同様の理由で、トランス型の方がシス型よりも好ましい。

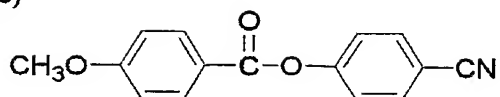
【0049】

その他、好ましい化合物を以下に示す。

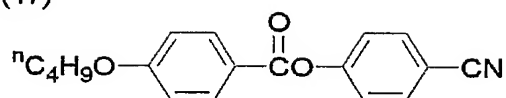
【0050】

【化 1 1】

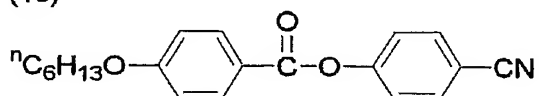
(46)



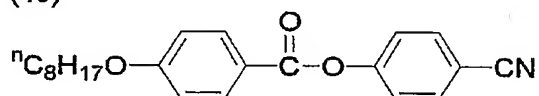
(47)



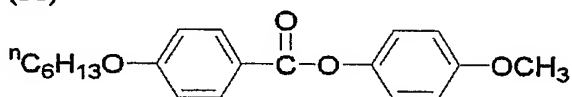
(48)



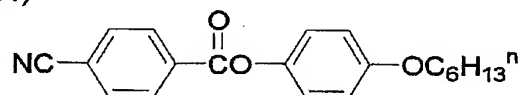
(49)



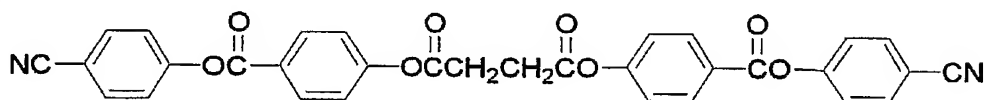
(50)



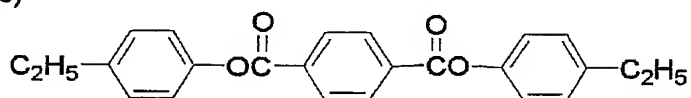
(51)



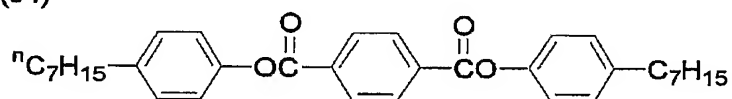
(52)



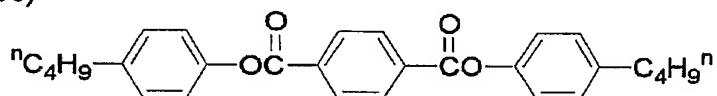
(53)



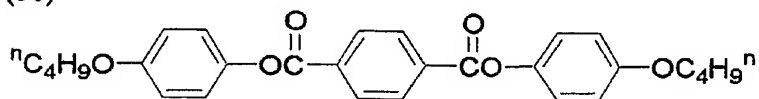
(54)



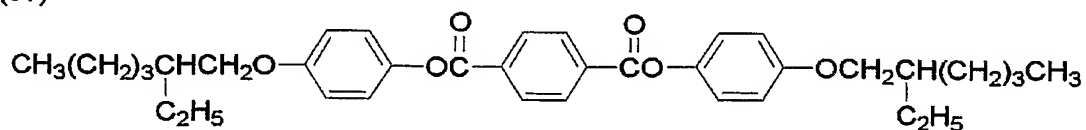
(55)



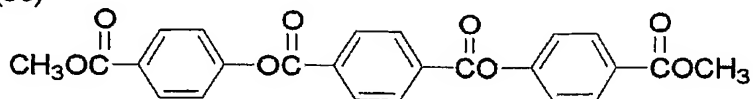
(56)



(57)



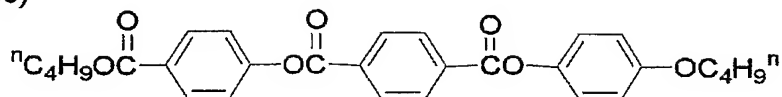
(58)



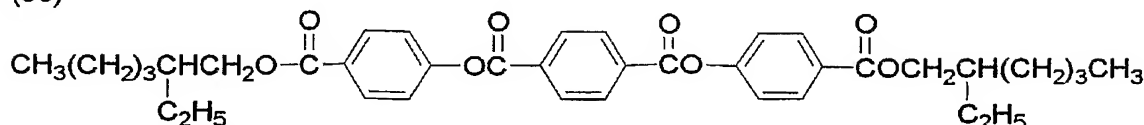
【 0 0 5 1 】

【化12】

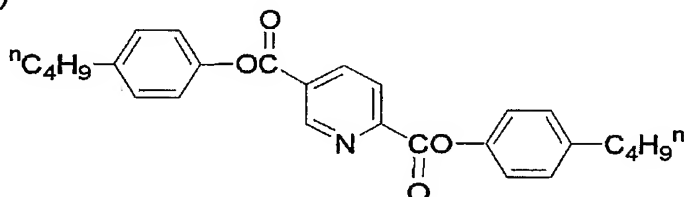
(59)



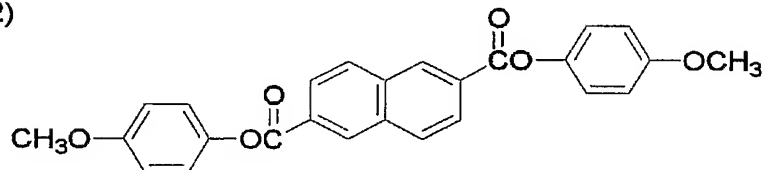
(60)



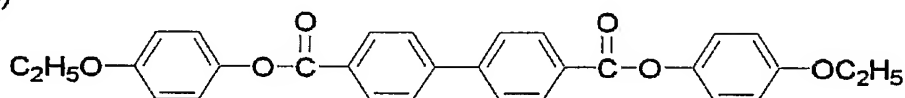
(61)



(62)



(63)



【0052】

溶液の紫外線吸収スペクトルにおいて最大吸収波長 (λ_{max}) が 250 nm より短波長である棒状化合物を、二種類以上併用してもよい。

棒状化合物は、文献記載の方法を参照して合成できる。文献としては、Mol. Cryst. Liq. Cryst., 53巻、229ページ (1979年)、同89巻、93ページ (1982年)、同145巻、111ページ (1987年)、同170巻、43ページ (1989年)、J. Am. Chem. Soc., 113巻、1349ページ (1991年)、同118巻、5346ページ (1996年)、同92巻、1582ページ (1970年)、J. Org. Chem., 40巻、420ページ (1975年)、Tetrahedron, 48巻16号、3437ページ (1992年) を挙げることができる。

レターデーション発現剤の添加量は、ポリマーの量の 0.1 乃至 30 質量%であることが好ましく、0.5 乃至 20 質量%であることがさらに好ましい。

【0053】

芳香族化合物は、セルロースアシレート 100 質量部に対して、0.01 乃至 20 質量部の範囲で使用する。芳香族化合物は、セルロースアシレート 100 質量部に対して、0.05 乃至 15 質量部の範囲で使用するが好ましく、0.1 乃至 10 質量部の範囲で使用するがさらに好ましい。二種類以上の化合物を併用してもよい。

【0054】

[マット剤微粒子]

本発明のセルロースアシレートフィルムには、マット剤として微粒子を加えることが好ましい。本発明に使用される微粒子としては、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成珪酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム及びリン酸カルシウムを挙げることができる。微粒子はケイ素を含むものが濁度が

低くなる点で好ましく、特に二酸化珪素が好ましい。二酸化珪素の微粒子は、1次平均粒子径が20 nm以下であり、かつ見かけ比重が70 g/リットル以上であるものが好ましい。1次粒子の平均径が5~16 nmと小さいものがフィルムのヘイズを下げることでより好ましい。見かけ比重は90~200 g/リットル以上が好ましく、100~200 g/リットル以上がさらに好ましい。見かけ比重が大きい程、高濃度の分散液を作ることが可能になり、ヘイズ、凝集物が良化するため好ましい。

【0055】

これらの微粒子は、通常平均粒子径が0.1~3.0 μm の2次粒子を形成し、これらの微粒子はフィルム中では、1次粒子の凝集体として存在し、フィルム表面に0.1~3.0 μm の凹凸を形成させる。2次平均粒子径は0.2 μm 以上1.5 μm 以下が好ましく、0.4 μm 以上1.2 μm 以下がさらに好ましく、0.6 μm 以上1.1 μm 以下が最も好ましい。1次、2次粒子径はフィルム中の粒子を走査型電子顕微鏡で観察し、粒子に外接する円の直径をもって粒径とした。また、場所を変えて粒子200個を観察し、その平均値をもって平均粒子径とした。

【0056】

二酸化珪素の微粒子は、例えば、アエロジルR972、R972V、R974、R812、200、200V、300、R202、OX50、TT600（以上日本アエロジル（株）製）などの市販品を使用することができる。酸化ジルコニウムの微粒子は、例えば、アエロジルR976及びR811（以上日本アエロジル（株）製）の商品名で市販されており、使用することができる。

【0057】

これらの中でアエロジル200V、アエロジルR972Vが1次平均粒子径が20 nm以下であり、かつ見かけ比重が70 g/リットル以上である二酸化珪素の微粒子であり、光学フィルムの濁度を低く保ちながら、摩擦係数をさげる効果が大いいため特に好ましい。

【0058】

本発明において2次平均粒子径の小さな粒子を有するセルロースアシレートフィルムを得るために、微粒子の分散液を調製する際にいくつかの手法が考えられる。例えば、溶剤と微粒子を攪拌混合した微粒子分散液をあらかじめ作成し、この微粒子分散液を別途用意した少量のセルロースアシレート溶液に加えて攪拌溶解し、さらにメインのセルロースアシレートドープ液と混合する方法がある。この方法は二酸化珪素微粒子の分散性がよく、二酸化珪素微粒子が更に再凝集しにくい点で好ましい調製方法である。ほかにも、溶剤に少量のセルロースエステルを加え、攪拌溶解した後、これに微粒子を加えて分散機で分散を行いこれを微粒子添加液とし、この微粒子添加液をインラインミキサーでドープ液と十分混合する方法もある。本発明はこれらの方法に限定されないが、二酸化珪素微粒子を溶剤などと混合して分散するときの二酸化珪素の濃度は5~30質量%が好ましく、10~25質量%が更に好ましく、15~20質量%が最も好ましい。分散濃度が高い方が添加量に対する液濁度は低くなり、ヘイズ、凝集物が良化するため好ましい。最終的なセルロースアシレートのドープ溶液中でのマット剤の添加量は1 m^2 あたり0.01~1.0 gが好ましく、0.03~0.3 gが更に好ましく、0.08~0.16 gが最も好ましい。

【0059】

使用される溶剤は低級アルコール類としては、好ましくはメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等が挙げられる。低級アルコール以外の溶媒としては特に限定されないが、セルロースエステルの製膜時に用いられる溶剤を用いることが好ましい。

【0060】

次に、本発明のセルロースアシレートが溶解される有機溶媒について記述する。

（塩素系溶媒）

本発明のセルロースアシレートの溶液を作製するに際しては、主溶媒として塩素系有機

溶媒が好ましく用いられる。本発明においては、セルロースアシレートが溶解し流延、製膜できる範囲において、その目的が達成できる限りはその塩素系有機溶媒の種類は特に限定されない。これらの塩素系有機溶媒は、好ましくはジクロロメタン、クロロホルムである。特にジクロロメタンが好ましい。また、塩素系有機溶媒以外の有機溶媒を混合することも特に問題ない。その場合は、ジクロロメタンは少なくとも50質量%使用することが必要である。本発明で塩素系有機溶媒と併用される非塩素系有機溶媒について以下に記す。すなわち、好ましい非塩素系有機溶媒としては、炭素原子数が3~12のエステル、ケトン、エーテル、アルコール、炭化水素などから選ばれる溶媒が好ましい。エステル、ケトン、エーテルおよびアルコールは、環状構造を有していてもよい。エステル、ケトンおよびエーテルの官能基（すなわち、 $-O-$ 、 $-CO-$ および $-COO-$ ）のいずれかを二つ以上有する化合物も溶媒として用いることができ、たとえばアルコール性水酸基のような他の官能基を同時に有していてもよい。二種類以上の官能基を有する溶媒の場合、その炭素原子数はいずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。炭素原子数が3~12のエステル類の例には、エチルホルメート、プロピルホルメート、ペンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテートおよびペンチルアセテート等が挙げられる。炭素原子数が3~12のケトン類の例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンおよびメチルシクロヘキサノン等が挙げられる。炭素原子数が3~12のエーテル類の例には、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネトール等が挙げられる。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、2-エトキシエチルアセテート、2-メトキシエタノールおよび2-ブトキシエタノール等が挙げられる。

【0061】

また塩素系有機溶媒と併用されるアルコールとしては、好ましくは直鎖であっても分枝を有していても環状であってもよく、その中でも飽和脂肪族炭化水素であることが好ましい。アルコールの水酸基は、第一級~第三級のいずれであってもよい。アルコールの例には、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、 γ -ブタノール、1-ペンタノール、2-メチル-2-ブタノールおよびシクロヘキサノールが含まれる。なおアルコールとしては、フッ素系アルコールも用いられる。例えば、2-フルオロエタノール、2,2,2-トリフルオロエタノール、2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロパノールなども挙げられる。さらに炭化水素は、直鎖であっても分岐を有していても環状であってもよい。芳香族炭化水素と脂肪族炭化水素のいずれも用いることができる。脂肪族炭化水素は、飽和であっても不飽和であってもよい。炭化水素の例には、シクロヘキサン、ヘキサン、ベンゼン、トルエンおよびキシレンが含まれる。

本発明の好ましい主溶媒である塩素系有機溶媒の組合せとしては以下の組み合わせを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0062】

- ・ジクロロメタン/メタノール/エタノール/ブタノール (75/10/5/5/5、質量部)、
- ・ジクロロメタン/アセトン/メタノール/プロパノール (80/10/5/5、質量部)、
- ・ジクロロメタン/メタノール/ブタノール/シクロヘキサン (75/10/5/5/5、質量部)、
- ・ジクロロメタン/メチルエチルケトン/メタノール/ブタノール (80/10/5/5、質量部)、
- ・ジクロロメタン/アセトン/メチルエチルケトン/エタノール/イソプロパノール (75/10/10/5/7、質量部)、
- ・ジクロロメタン/シクロペンタノン/メタノール/イソプロパノール (80/10/5/8、質量部)、

- ・ジクロロメタン／酢酸メチル／ブタノール（80／10／10、質量部）、
- ・ジクロロメタン／シクロヘキサノン／メタノール／ヘキサン（70／20／5／5、質量部）、
- ・ジクロロメタン／メチルエチルケトン／アセトン／メタノール／エタノール（50／20／20／5／5、質量部）、
- ・ジクロロメタン／1, 3 ジオキソラン／メタノール／エタノール（70／20／5／5、質量部）、
- ・ジクロロメタン／ジオキサン／アセトン／メタノール／エタノール（60／20／10／5／5、質量部）、
- ・ジクロロメタン／アセトン／シクロペンタノン／エタノール／イソブタノール／シクロヘキサン（65／10／10／5／5／5、質量部）、
- ・ジクロロメタン／メチルエチルケトン／アセトン／メタノール／エタノール（70／10／10／5／5、質量部）、
- ・ジクロロメタン／アセトン／酢酸エチル／エタノール／ブタノール／ヘキサン（65／10／10／5／5／5、質量部）、
- ・ジクロロメタン／アセト酢酸メチル／メタノール／エタノール（65／20／10／5、質量部）、
- ・ジクロロメタン／シクロペンタノン／エタノール／ブタノール（65／20／10／5、質量部）、

などをあげることができる。

【0063】

（非塩素系溶媒）

次に、本発明のセルロースアシレートの溶液を作製するに際して好ましく用いられる非塩素系有機溶媒について記載する。本発明においては、セルロースアシレートが溶解し流延、製膜できる範囲において、その目的が達成できる限りは非塩素系有機溶媒は特に限定されない。本発明で用いられる非塩素系有機溶媒は、炭素原子数が3～12のエステル、ケトン、エーテルから選ばれる溶媒が好ましい。エステル、ケトンおよびエーテルは、環状構造を有していてもよい。エステル、ケトンおよびエーテルの官能基（すなわち、 $-O-$ 、 $-CO-$ および $-COO-$ ）のいずれかを2つ以上有する化合物も、主溶媒として用いることができ、たとえばアルコール性水酸基のような他の官能基を有していてもよい。2種類以上の官能基を有する主溶媒の場合、その炭素原子数はいずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。炭素原子数が3～12のエステル類の例には、エチルホルメート、プロピルホルメート、ペンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテートおよびペンチルアセテートが挙げられる。炭素原子数が3～12のケトン類の例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンおよびメチルシクロヘキサノンが挙げられる。炭素原子数が3～12のエーテル類の例には、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネトールが挙げられる。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、2-エトキシエチルアセテート、2-メトキシエタノールおよび2-ブトキシエタノールが挙げられる。

【0064】

以上のセルロースアシレートに用いられる非塩素系有機溶媒については、前述のいろいろな観点から選定されるが、好ましくは以下のとおりである。すなわち、本発明のセルロースアシレートの好ましい溶媒は、互いに異なる3種類以上の混合溶媒であって、第1の溶媒が酢酸メチル、酢酸エチル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、アセトン、ジオキソラン、ジオキサンから選ばれる少なくとも一種あるいは或いはそれらの混合液であり、第2の溶媒が炭素原子数が4～7のケトン類またはアセト酢酸エステルから選ばれ、第3の溶媒として炭素数が1～10のアルコールまたは炭化水素から選ばれ、より好ましくは炭素数1～8のアルコールである。なお第1の溶媒が、2種以上の溶媒の混合液である場合は、第2

の溶媒がなくてもよい。第1の溶媒は、さらに好ましくは酢酸メチル、アセトン、蟻酸メチル、蟻酸エチルあるいはこれらの混合物であり、第2の溶媒は、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、アセチル酢酸メチルが好ましく、これらの混合液であってもよい。

【0065】

第3の溶媒であるアルコールは、直鎖であっても分枝を有していても環状であってもよく、その中でも飽和脂肪族アルコールであることが好ましい。アルコールの水酸基は、第一級乃至第三級のいずれであってもよい。アルコールの例には、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、t-ブタノール、1-ペンタノール、2-メチル-2-ブタノールおよびシクロヘキサノールが含まれる。なおアルコールとしては、フッ素系アルコールも用いられる。例えば、2-フルオロエタノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノールなども挙げられる。

さらに第3の溶媒としての炭化水素は、直鎖であっても分岐を有していても環状であってもよい。芳香族炭化水素と脂肪族炭化水素のいずれも用いることができる。脂肪族炭化水素は、飽和であっても不飽和であってもよい。炭化水素の例には、シクロヘキサン、ヘキサン、ベンゼン、トルエンおよびキシレンが含まれる。これらの第3の溶媒であるアルコールおよび炭化水素は単独でもよいし2種類以上の混合物でもよく特に限定されない。

第3の溶媒としては、好ましい具体的化合物は、アルコールとしてはメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、およびシクロヘキサノール、シクロヘキサン、ヘキサンを挙げることができ、特にメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノールである。

【0066】

以上の3種類の混合溶媒は、第1の溶媒が20~95質量%、第2の溶媒が2~60質量%さらに第3の溶媒が2~30質量%の比率で含まれることが好ましく、さらに第1の溶媒が30~90質量%であり、第2の溶媒が3~50質量%、さらに第3の溶媒のアルコールが3~25質量%含まれることが好ましい。また特に第1の溶媒が30~90質量%であり、第2の溶媒が3~30質量%、第3の溶媒がアルコールであり3~15質量%含まれることが好ましい。なお、第1の溶媒が混合液で第2の溶媒を用いない場合は、第1の溶媒が20~90質量%、第3の溶媒が5~30質量%の比率で含まれることが好ましく、さらに第1の溶媒が30~86質量%であり、さらに第3の溶媒が7~25質量%含まれることが好ましい。以上の本発明で用いられる非塩素系有機溶媒は、さらに詳細には発明協会公開技報（公技番号 2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会）にて12頁~16頁に詳細に記載されており、本発明の好ましい非塩素系有機溶媒の組合せは以下挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0067】

- ・酢酸メチル／アセトン／メタノール／エタノール／ブタノール（75／10／5／5／5、質量部）、
- ・酢酸メチル／アセトン／メタノール／エタノール／プロパノール（75／10／5／5／5、質量部）、
- ・酢酸メチル／アセトン／メタノール／ブタノール／シクロヘキサン（75／10／5／5／5、質量部）、
- ・酢酸メチル／アセトン／エタノール／ブタノール（81／8／7／4、質量部）
- ・酢酸メチル／アセトン／エタノール／ブタノール（82／10／4／4、質量部）
- ・酢酸メチル／アセトン／エタノール／ブタノール（80／10／4／6、質量部）
- ・酢酸メチル／メチルエチルケトン／メタノール／ブタノール（80／10／5／5、質量部）、
- ・酢酸メチル／アセトン／メチルエチルケトン／エタノール／イソプロパノール（75／10／10／5／7、質量部）、
- ・酢酸メチル／シクロペンタノン／メタノール／イソプロパノール（80／10／5／8

- 、質量部)、
- ・酢酸メチル／アセトン／ブタノール (85／5／5、質量部)、
- ・酢酸メチル／シクロペンタノン／アセトン／メタノール／ブタノール (60／15／15／5／6、質量部)、
- ・酢酸メチル／シクロヘキサノン／メタノール／ヘキサン (70／20／5／5、質量部)、
- ・酢酸メチル／メチルエチルケトン／アセトン／メタノール／エタノール (50／20／20／5／5、質量部)、
- ・酢酸メチル／1、3 ジオキソラン／メタノール／エタノール (70／20／5／5、質量部)、
- ・酢酸メチル／ジオキサン／アセトン／メタノール／エタノール (60／20／10／5／5、質量部)、
- ・酢酸メチル／アセトン／シクロペンタノン／エタノール／イソブタノール／シクロヘキサン (65／10／10／5／5／5、質量部)、

【0068】

- ・ギ酸メチル／メチルエチルケトン／アセトン／メタノール／エタノール (50／20／20／5／5、質量部)、
- ・ギ酸メチル／アセトン／酢酸エチル／エタノール／ブタノール／ヘキサン (65／10／10／5／5／5、質量部)、
- ・アセトン／アセト酢酸メチル／メタノール／エタノール (65／20／10／5、質量部)、
- ・アセトン／シクロペンタノン／エタノール／ブタノール (65／20／10／5、質量部)、
- ・アセトン／1、3 ジオキソラン／エタノール／ブタノール (65／20／10／5、質量部)、
- ・1、3 ジオキソラン／シクロヘキサノン／メチルエチルケトン／メタノール／ブタノール (55／20／10／5／5／5、質量部)

などをあげることができる。

更に下記の方法でセルロースアシレート溶液を用いることもできる。

・酢酸メチル／アセトン／エタノール／ブタノール (81／8／7／4、質量部) でセルロースアシレート溶液を作製し、過・濃縮後に2質量部のブタノールを追加添加する方法。

・酢酸メチル／アセトン／エタノール／ブタノール (84／10／4／2、質量部) でセルロースアシレート溶液を作製し、過・濃縮後に4質量部のブタノールを追加添加する方法。

・酢酸メチル／アセトン／エタノール (84／10／6、質量部) でセルロースアシレート溶液を作製し、過・濃縮後に5質量部のブタノールを追加添加する方法。

本発明に用いるドーブには、上記本発明の非塩素系有機溶媒以外に、ジクロロメタンを本発明の全有機溶媒量の10質量%以下含有させてもよい。

【0069】

(セルロースアシレート溶液特性)

本発明のセルロースアシレートは、有機溶媒に10～30質量%溶解している溶液であることを特徴とするが、より好ましくは13～27質量%であり、特に15～25質量%溶解しているセルロースアシレート溶液であることが好ましい。これらの濃度にセルロースアシレートを実施する方法は、溶解する段階で所定の濃度になるように実施してもよく、また予め低濃度溶液 (例えば9～14質量%) として作製した後に後述する濃縮工程で所定の高濃度溶液に調整してもよい。さらに、予め高濃度のセルロースアシレート溶液として後に、種々の添加物を添加することで所定の低濃度のセルロースアシレート溶液としてもよく、いずれの方法で本発明のセルロースアシレート溶液濃度になるように実施されれば特に問題ない。

【0070】

次に、本発明ではセルロースアシレート溶液を同一組成の有機溶媒で0.1～5質量%にした希釈溶液のセルロースアシレートの会合分子量が15万～1500万であることが好ましい。さらに好ましくは、会合分子量が18万～900万である。この会合分子量は静的光散乱法で求めることができる。その際に同時に求められる慣性自乗半径は10～200nmになるように溶解することが好ましい。さらに好ましい慣性自乗半径は20～200nmである。更にまた、第2ビリアル係数が $-2 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-4}$ となるように溶解することが好ましく、より好ましくは第2ビリアル係数が $-2 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-4}$ である。

ここで、本発明での会合分子量、さらに慣性自乗半径および第2ビリアル係数の定義について述べる。これらは下記方法に従って、静的光散乱法を用いて測定した。測定は装置の都合上希薄領域で測定したが、これらの測定値は本発明の高濃度域でのドーブの挙動を反映するものである。まず、セルロースアシレートをドーブに使用する溶剤に溶かし、0.1質量%、0.2質量%、0.3質量%、0.4質量%の溶液を調製した。なお、秤量は吸湿を防ぐためセルロースアシレートは120℃で2時間乾燥したものをを用い、25℃、10%RHで行った。溶解方法は、ドーブ溶解時に採用した方法(常温溶解法、冷却溶解法、高温溶解法)に従って実施した。続いてこれらの溶液、および溶剤を0.2μmのテフロン製フィルターで濾過した。そして、ろ過した溶液を静的光散乱を、光散乱測定装置(大塚電子(株)製DLS-700)を用い、25℃に於いて30度から140度まで10度間隔で測定した。得られたデータをBERRYプロット法にて解析した。なお、この解析に必要な屈折率はアッペ屈折系で求めた溶剤の値を用い、屈折率の濃度勾配(dn/dc)は、示差屈折計(大塚電子(株)製DRM-1021)を用い、光散乱測定に用いた溶剤、溶液を用いて測定した。

【0071】

(ドーブ調製)

次に本発明のセルロースアシレート溶液(ドーブ)の調製については、その溶解方法は特に限定されず、室温でもよくさらには冷却溶解法あるいは高温溶解方法、さらにはこれらの組み合わせで実施される。これらに関しては、例えば特開平5-163301号、特開昭61-106628号、特開昭58-127737号、特開平9-95544号、特開平10-95854号、特開平10-45950号、特開2000-53784号、特開平11-322946号、さらに特開平11-322947号、特開平2-276830号、特開2000-273239号、特開平11-71463号、特開平04-259511号、特開2000-273184号、特開平11-323017号、特開平11-302388号などの各公報にセルロースアシレート溶液の調製法が記載されている。以上記載したこれらのセルロースアシレートの有機溶媒への溶解方法は、本発明においても適宜採用できるものである。これらの詳細は、特に非塩素系溶媒系については発明協会公開技報(公技番号2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会)にて22頁～25頁に詳細に記載されている方法で実施される。さらに本発明のセルロースアシレートのドーブ溶液は、溶液濃縮、ろ過が通常実施され、同様に発明協会公開技報(公技番号2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会)にて25頁に詳細に記載されている。なお、高温で溶解する場合は、使用する有機溶媒の沸点以上の場合がほとんどであり、その場合は加圧状態で用いられる。

【0072】

本発明のセルロースアシレート溶液は、その溶液の粘度と動的貯蔵弾性率が特定の範囲であることが好ましい。試料溶液1mLをレオメーター(CLS 500)に直径4cm/2°のSteel Cone(共にTA Instruments社製)を用いて測定した。測定条件はOscillation Step/Temperature Rampで40℃～-10℃の範囲を2℃/分で可変して測定し、40℃の静的非ニュートン粘度 η^* (Pa·s)および-5℃の貯蔵弾性率 G' (Pa)を求めた。尚、試料溶液は予め測定開始温度にて液温一定となるまで保温した後に測定を開始した。本発明では、40℃での粘

度が $1 \sim 400 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、 15°C での動的貯蔵弾性率が 500 Pa 以上が好ましく、より好ましくは 40°C での粘度が $10 \sim 200 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、 15°C での動的貯蔵弾性率が $1000 \sim 100 \text{ 万 Pa}$ が好ましい。さらには低温での動的貯蔵弾性率が大きいほど好ましく、例えば流延支持体が -5°C の場合は動的貯蔵弾性率が -5°C で $1 \text{ 万} \sim 100 \text{ 万 Pa}$ であることが好ましく、支持体が -50°C の場合は -50°C での動的貯蔵弾性率が $1 \text{ 万} \sim 500 \text{ 万 Pa}$ が好ましい。

【0073】

セルロースアシレート溶液の濃度は前述のごとく、高濃度のドープが得られるのが特徴であり、濃縮という手段に頼らずとも高濃度でしかも安定性の優れたセルロースアシレート溶液が得られる。更に溶解し易くするために低い濃度で溶解してから、濃縮手段を用いて濃縮してもよい。濃縮の方法としては、特に限定するものはないが、例えば、低濃度溶液を筒体とその内部の周方向に回転する回転羽根外周の回転軌跡との間に導くとともに、溶液との間に温度差を与えて溶媒を蒸発させながら高濃度溶液を得る方法（例えば、特開平4-259511号公報等）、加熱した低濃度溶液をノズルから容器内に吹き込み、溶液をノズルから容器内壁に当たるまでの間で溶媒をフラッシュ蒸発させるとともに、溶媒蒸気を容器から抜き出し、高濃度溶液を容器底から抜き出す方法（例えば、米国特許第2,541,012号、米国特許第2,858,229号、米国特許第4,414,341号、米国特許第4,504,355号各明細書等などに記載の方法）等で実施できる。

【0074】

溶液は流延に先だって金網やネルなどの適当な濾材を用いて、未溶解物やゴミ、不純物などの異物を濾過除去しておくのが好ましい。セルロースアシレート溶液の濾過には絶対濾過精度が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ のフィルタが用いられ、さらには絶対濾過精度が $0.5 \sim 25 \mu\text{m}$ であるフィルタを用いることが好ましい。フィルタの厚さは、 $0.1 \sim 10 \text{ mm}$ が好ましく、更には $0.2 \sim 2 \text{ mm}$ が好ましい。その場合、ろ過圧力は 16 kgf/cm^2 以下、より好ましくは 12 kgf/cm^2 以下、更には 10 kgf/cm^2 以下、特に好ましくは 2 kgf/cm^2 以下で濾過することが好ましい。濾材としては、ガラス繊維、セルロース繊維、濾紙、四フッ化エチレン樹脂などのフッ素樹脂等の従来公知である材料を好ましく用いることができ、特にセラミックス、金属等が好ましく用いられる。セルロースアシレート溶液の製膜直前の粘度は、製膜の際に流延可能な範囲であればよく、通常 $10 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 2000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲に調製されることが好ましく、 $30 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 1000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ がより好ましく、 $40 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ が更に好ましい。なお、この時の温度はその流延時の温度であれば特に限定されないが、好ましくは $-5 \sim 70^\circ\text{C}$ であり、より好ましくは $-5 \sim 55^\circ\text{C}$ である。

【0075】

(製膜)

セルロースアシレート溶液を用いたフィルムの製造方法について述べる。本発明のセルロースアシレートフィルムを製造する方法及び設備は、従来セルローストリアセートフィルム製造に供する溶液流延製膜方法及び溶液流延製膜装置が用いられる。溶解機（釜）から調製されたドープ（セルロースアシレート溶液）を貯蔵釜で一旦貯蔵し、ドープに含まれている泡を脱泡して最終調製をする。ドープをドープ排出口から、例えば回転数によって高精度に定量送液できる加圧型定量ギヤポンプを通して加圧型ダイに送り、ドープを加圧型ダイの口金（スリット）からエンドレスに走行している流延部の金属支持体の上に均一に流延され、金属支持体がほぼ一周した剥離点で、生乾きのドープ膜（ウェブとも呼ぶ）を金属支持体から剥離する。得られるウェブの両端をクリップで挟み、幅保持しながらテンターで搬送して乾燥し、続いて乾燥装置のロール群で搬送し乾燥を終了して巻き取り機で所定の長さに巻き取る。テンターとロール群の乾燥装置との組み合わせはその目的により変わる。ハロゲン化銀写真感光材料や電子ディスプレイ用機能性保護膜に用いる溶液流延製膜方法においては、溶液流延製膜装置の他に、下引層、帯電防止層、ハレーション防止層、保護層等のフィルムへの表面加工のために、塗布装置が付加されることが多い。以下に各製造工程について簡単に述べるが、これらに限定されるものではない。

【0076】

まず、調製したセルロースアシレート溶液（ドープ）は、ソルベントキャスト法によりセルロースアシレートフィルムを作製される際に、ドープはドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドープは、固形分量が5～40質量%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。ドープは、表面温度が30℃以下のドラムまたはバンド上に流延することが好ましく用いられ、特に-10～20℃の金属支持体温度であることが好ましい。さらに特開2000-301555号、特開2000-301558号、特開平07-032391号、特開平03-193316号、特開平05-086212号、特開昭62-037113号、特開平02-276607号、特開昭55-014201号、特開平02-111511号、および特開平02-208650号の各公報に記載の技術を本発明では応用できる。

【0077】

(重層流延)

セルロースアシレート溶液を、金属支持体としての平滑なバンド上或いはドラム上に単層液として流延してもよいし、2層以上の複数のセルロースアシレート液を流延してもよい。複数のセルロースアシレート溶液を流延する場合、金属支持体の進行方向に間隔を置いて設けた複数の流延口からセルロースアシレートを含む溶液をそれぞれ流延させて積層させながらフィルムを作製してもよく、例えば特開昭61-158414号、特開平1-122419号、および特開平11-198285号の各公報などに記載の方法が適応できる。また、2つの流延口からセルロースアシレート溶液を流延することによってもフィルム化することでもよく、例えば特公昭60-27562号、特開昭61-94724号、特開昭61-947245号、特開昭61-104813号、特開昭61-158413号、および特開平6-134933号の各公報に記載の方法で実施できる。また、特開昭56-162617号公報に記載の高粘度セルロースアシレート溶液の流れを低粘度のセルロースアシレート溶液で包み込み、その高、低粘度のセルロースアシレート溶液を同時に押出すセルロースアシレートフィルム流延方法でもよい。更に又、特開昭61-94724号および特開昭61-94725号の各公報に記載の外側の溶液が内側の溶液よりも貧溶媒であるアルコール成分を多く含有させることも好ましい態様である。或いはまた2個の流延口を用いて、第一の流延口により金属支持体に成型したフィルムを剥離し、金属支持体面に接していた側に第二の流延を行なうことにより、フィルムを作製することでもよく、例えば特公昭44-20235号公報に記載されている方法である。流延するセルロースアシレート溶液は同一の溶液でもよいし、異なるセルロースアシレート溶液でもよく特に限定されない。複数のセルロースアシレート層に機能を持たせるために、その機能に応じたセルロースアシレート溶液を、それぞれの流延口から押出せばよい。さらにセルロースアシレート溶液は、他の機能層（例えば、接着層、染料層、帯電防止層、アンチハレーション層、UV吸収層、偏光層など）を同時に流延することも実施しうる。

【0078】

従来の単層液では、必要なフィルム厚さにするためには高濃度で高粘度のセルロースアシレート溶液を押出すことが必要であり、その場合セルロースアシレート溶液の安定性が悪くて固形物が発生し、ブツ故障となったり、平面性が不良であったりして問題となることが多かった。この解決として、複数のセルロースアシレート溶液を流延口から流延することにより、高粘度の溶液を同時に金属支持体上に押出すことができ、平面性も良化し優れた面状のフィルムが作製できるばかりでなく、濃厚なセルロースアシレート溶液を用いることで乾燥負荷の低減化が達成でき、フィルムの生産スピードを高めることができた。共流延の場合、内側と外側の厚さは特に限定されないが、好ましくは外側が全膜厚の1～50%であることが好ましく、より好ましくは2～30%の厚さである。ここで、3層以上の共流延の場合は金属支持体に接した層と空気側に接した層のトータル膜厚を外側の厚さと定義する。共流延の場合、前述の可塑剤、紫外線吸収剤、マット剤等の添加物濃度が異なるセルロースアシレート溶液を共流延して、積層構造のセルロースアシレートフィル

ムを作製することもできる。例えば、スキン層／コア層／スキン層といった構成のセルロースアシレートフィルムを作ることができる。例えば、マット剤は、スキン層に多く、又はスキン層のみに入れることができる。可塑剤、紫外線吸収剤はスキン層よりもコア層に多く入れることができ、コア層のみにいれてもよい。又、コア層とスキン層で可塑剤、紫外線吸収剤の種類を変更することもでき、例えばスキン層に低揮発性の可塑剤または紫外線吸収剤、あるいは両者を含ませ、コア層に可塑性に優れた可塑剤、或いは紫外線吸収性に優れた紫外線吸収剤を添加することもできる。また、剥離剤を金属支持体側のスキン層のみ含有させることも好ましい態様である。また、冷却ドラム法で金属支持体を冷却して溶液をゲル化させるために、スキン層に貧溶媒であるアルコールをコア層より多く添加することも好ましい。スキン層とコア層のT_gが異なっているとしても良く、スキン層のT_gよりコア層のT_gが低いことが好ましい。又、流延時のセルロースアシレートを含む溶液の粘度もスキン層とコア層で異なっているとしても良く、スキン層の粘度がコア層の粘度よりも小さいことが好ましいが、コア層の粘度がスキン層の粘度より小さくてもよい。

【0079】

(流延)

溶液の流延方法としては、調製されたドープを加圧ダイから金属支持体上に均一に押し出す方法、一旦金属支持体上に流延されたドープをブレードで膜厚を調節するドクターブレードによる方法、或いは逆回転するロールで調節するリバースロールコーターによる方法等があるが、加圧ダイによる方法が好ましい。加圧ダイにはコートハンガータイプやTダイタイプ等があるがいずれも好ましく用いることができる。また、ここで挙げた方法以外にも従来知られているセルローストリアセート溶液を流延製膜する種々の方法で実施でき、用いる溶媒の沸点等の違いを考慮して各条件を設定することによりそれぞれの公報に記載の内容と同様の効果が得られる。本発明のセルロースアシレートフィルムを製造するのに使用されるエンドレスに走行する金属支持体としては、表面がクロムメッキによって鏡面仕上げされたドラムや表面研磨によって鏡面仕上げされたステンレスベルト（バンドといってもよい）が用いられる。本発明のセルロースアシレートフィルムの製造に用いられる加圧ダイは、金属支持体の上方に1基或いは2基以上の設置でもよい。好ましくは1基又は2基である。2基以上設置する場合には流延するドープ量をそれぞれのダイに種々な割合にわけてもよく、複数の精密定量ギヤアポンプからそれぞれの割合でダイにドープを送液してもよい。流延に用いられるセルロースアシレート溶液の温度は、-10～5℃が好ましくより好ましくは25～50℃である。その場合、工程のすべてが同一でもよく、あるいは工程の各所で異なっているとしてもよい。異なる場合は、流延直前で所望の温度であればよい。

【0080】

(乾燥)

セルロースアシレートフィルムの製造に係わる金属支持体上におけるドープの乾燥は、一般的には金属支持体（ドラム或いはベルト）の表面側、つまり金属支持体上にあるウェブの表面から熱風を当てる方法、ドラム或いはベルトの裏面から熱風を当てる方法、温度コントロールした液体をベルトやドラムのドープ流延面の反対側である裏面から接触させて、伝熱によりドラム或いはベルトを加熱し表面温度をコントロールする液体伝熱方法などがあるが、裏面液体伝熱方式が好ましい。流延される前の金属支持体の表面温度はドープに用いられている溶媒の沸点以下であれば何度でもよい。しかし乾燥を促進するためには、また金属支持体上での流動性を失わせるためには、使用される溶媒の内の最も沸点の低い溶媒の沸点より1～10度低い温度に設定することが好ましい。尚、流延ドープを冷却して乾燥することなく剥ぎ取る場合はこの限りではない。

【0081】

(延伸処理)

本発明のセルロースアシレートフィルムは、延伸処理によりレターゲーションを調整することができる。更には、積極的に幅方向に延伸する方法もあり、例えば、特開昭62-115035号、特開平4-152125号、特開平4-284211号、特開平4-2

98310号、および特開平11-48271号の各公報などに記載されている。この方法では、セルロースアシレートフィルムの面内レターデーション値を高い値とするために、製造したフィルムが延伸される。

フィルムの延伸は、常温または加熱条件下で実施する。加熱温度は、フィルムのガラス転移温度以下であることが好ましい。フィルムの延伸は、縦あるいは横だけの一軸延伸でもよく同時あるいは逐次2軸延伸でもよい。延伸は1~200%の延伸が行われる。好ましくは1~100%の延伸が、特に好ましくは1から50%延伸を行う。光学フィルムの複屈折は幅方向の屈折率が長さ方向の屈折率よりも大きくなることが好ましい。従って幅方向により多く延伸することが好ましい。また、延伸処理は製膜工程の途中で行ってもよいし、製膜して巻き取った原反を延伸処理しても良い。前者の場合には残留溶剤量を含んだ状態で延伸を行っても良く、残留溶剤量が2乃至30%で好ましく延伸することができる。

【0082】

本発明の出来上がり（乾燥後）のセルロースアシレートフィルムの厚さは、使用目的によって異なるが、通常5~500 μ mの範囲であり、更に20~300 μ mの範囲が好ましく、特に30~150 μ mの範囲が最も好ましい。VA液晶表示装置用には40~110 μ mであることが好ましい。フィルム厚さの調製は、所望の厚さになるように、ドープ中に含まれる固形分濃度、ダイの口金のスリット間隙、ダイからの押し出し圧力、金属支持体速度等を調節すればよい。以上のようにして得られたセルロースアシレートフィルムの幅は0.5~3mが好ましく、より好ましくは0.6~2.5m、さらに好ましくは0.8~2.2mである。長さは1ロールあたり100~10000mで巻き取るのが好ましく、より好ましくは500~7000mであり、さらに好ましくは1000~6000mである。巻き取る際、少なくとも片端にナーリングを付与するのが好ましく、幅は3mm~50mm、より好ましくは5mm~30mm、高さは0.5~500 μ mであり、より好ましくは1~200 μ mである。これは片押しであっても両押しであっても良い。全幅のRe値のばらつきが ± 5 nmであることが好ましく、 ± 3 nmであることが更に好ましい。また、Rth値のバラツキは ± 10 nmが好ましく、 ± 5 nmであることが更に好ましい。また、長さ方向のRe値、及びRth値のバラツキも幅方向のバラツキの範囲内であることが好ましい。

【0083】

(セルロースアシレートフィルムの光学特性)

本発明のセルロースアシレートフィルムの光学特性は、

$$\text{式 (I)} : R_e(\lambda) = (n_x - n_y) \times d,$$

$$\text{式 (II)} : R_{th}(\lambda) = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

で表されるReレターデーション値、Rthレターデーション値がそれぞれ、以下の式(II I) および式(IV) を満たすことが好ましい。

$$\text{式 (III)} : 30 \text{ nm} \leq R_e(590) \leq 200 \text{ nm},$$

$$\text{式 (IV)} : 70 \text{ nm} \leq R_{th}(590) \leq 400 \text{ nm}$$

式中、 $R_e(\lambda)$ は波長 λ nmにおける正面レターデーション値(単位: nm)、 $R_{th}(\lambda)$ は波長 λ nmにおける膜厚方向のレターデーション値(単位: nm)である。また n_x はフィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり、 n_y はフィルム面内の進相軸方向の屈折率であり、 n_z はフィルムの厚み方向の屈折率であり、 d はフィルムの厚さである。

さらに好ましくは、下記式(III') および式(IV') を満たすことである。

$$\text{式 (III')} : 30 \text{ nm} \leq R_e(590) \leq 100 \text{ nm}$$

$$\text{式 (IV')} : 70 \text{ nm} \leq R_{th}(590) \leq 200 \text{ nm}$$

加えて、セルロースアシレートフィルムが下記式(V) を満たすと、1枚のセルロースアシレートフィルムを液晶セルの視認側あるいはバックライト側のどちらか一方に用いるだけで光学補償を行うことができる点で好ましい結果が得られる。

$$\text{式 (V)} : 230 \leq R_{th}(590) \leq 300$$

【0084】

[フィルムの平衡含水率]

本発明のセルロースアシレートフィルムの平衡含水率は、偏光板の保護膜として用いる際、ポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーとの接着性を損なわないために、膜厚のいかに関わらず、25℃80%RHにおける平衡含水率が、0～3.2%であることが好ましい。0.1～3.0%であることがより好ましく、1～3%であることが特に好ましい。3.2%以上の平衡含水率であると、フィルムのレターデーションの湿度変化による変化量が大きくなりすぎてしまい、光学補償性能が低下するため好ましくない。

含水率の測定法は、本発明のセルロースアシレートフィルム試料7mm×35mmを水分測定器、試料乾燥装置(CA-03、VA-05、共に三菱化学(株))にてカールフィッシャー法で測定した。水分量(g)を試料重量(g)で除して算出した。

【0085】

[フィルムの透湿度]

本発明の光学補償シートに用いるセルロースアシレートフィルムの透湿度は、温度40℃、湿度95%RHの条件において測定し、膜厚80μmに換算して300～1000g/m²・24hであることが望ましい。300～900g/m²・24hであることがより好ましく、300～800g/m²・24hであることが特に好ましい。1000g/m²・24hを越えると、フィルムのレターデーションが湿度の影響を受けて変化する変化量が大きくなり光学補償性能が低下する。一方、セルロースアシレートフィルムの透湿度が300g/m²・24h未満では、偏光膜の両面などに貼り付けて偏光板を作製する場合に、セルロースアシレートフィルムにより接着剤の乾燥が妨げられ、接着不良を生じる。

セルロースアシレートフィルムの膜厚が厚ければ透湿度は小さくなり、膜厚が薄ければ透湿度は大きくなる。そこでどのような膜厚のサンプルでも基準を80μmに設け換算する必要がある。膜厚の換算は、(80μm換算の透湿度=実測の透湿度×実測の膜厚μm/80μm)として求めた。

透湿度の測定法は、「高分子の物性II」(高分子実験講座4 共立出版)の285頁～294頁:蒸気透過量の測定(質量法、温度計法、蒸気圧法、吸着量法)に記載の方法を適用することができる。

【0086】

[フィルムのヘイズ]

本発明のセルロースアシレートフィルムのヘイズは0.01～2.0%であることが好ましい。よりのぞましくは0.05～1.5%であり、0.1～1.0%であることがさらに好ましい。ヘイズが2%以上になるとパネルに貼り合わせたときに明るさが低下するため好ましくない。

ヘイズの測定は、本発明のセルロースアシレートフィルム試料40mm×80mmを、25℃、60%RHでヘイズメーター(HGM-2DP、スガ試験機)でJIS K-6714に従って測定した。

【0087】

[フィルムの光弾性係数]

(光弾性係数)

本発明のセルロースアシレートフィルムの光弾性係数は、 $50 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyne}$ 以下であることが好ましい。 $30 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyne}$ 以下であることがより好ましく、 $20 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyne}$ 以下であることがさらに好ましい。 $50 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyne}$ 以上になるとパネルに貼合した後の環境変化による応力で発生するレターデーションが大きく、光学補償性能が低下する。

具体的な測定方法としては、セルロースアシレートフィルム試料12mm×120mmの長軸方向に対して引っ張り応力をかけ、その際のレターデーションをエリプソメーター(M150、日本分光(株))で測定し、応力に対するレターデーションの変化量から光弾性係数を算出した。

【0088】

[偏光板]

以上、本発明の偏光板に用いられるセルロースアシレートフィルムについて、説明した。次に、本発明の偏光板について、説明する。本発明の偏光板は、前述したように、防湿処理された容器に収納されている。

【0089】

偏光板は、偏光子およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる。一方の保護膜として、本発明のセルロースアシレートフィルムを用いることができる。他方の保護膜は、通常のセルロースアセテートフィルムを用いてもよい。偏光子には、ヨウ素系偏光子、二色性染料を用いる染料系偏光子やポリエーテル系偏光子がある。ヨウ素系偏光子および染料系偏光子は、一般にポリビニルアルコール系フィルムを用いて製造する。本発明のセルロースアシレートフィルムを偏光板保護膜として用いる場合、偏光板の作製方法は特に限定されず、一般的な方法で作製することができる。得られたセルロースアシレートフィルムをアルカリ処理し、ポリビニルアルコールフィルムを沃素溶液中に浸漬延伸して作製した偏光子の両面に完全ケン化ポリビニルアルコール水溶液を用いて貼り合わせる方法がある。アルカリ処理の代わりに特開平6-94915号公報、特開平6-118232号公報に記載されているような易接着加工を施してもよい。保護膜処理面と偏光子を貼り合わせるのに使用される接着剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール等のポリビニルアルコール系接着剤や、ブチルアクリレート等のビニル系ラテックス等が挙げられる。

偏光板は偏光子及びその両面を保護する保護膜で構成されており、更に該偏光板の一方の面にプロテクトフィルムを、反対面にセパレートフィルムを貼合して構成される。プロテクトフィルム及びセパレートフィルムは偏光板出荷時、製品検査時等において偏光板を保護する目的で用いられる。この場合、プロテクトフィルムは、偏光板の表面を保護する目的で貼合され、偏光板を液晶板へ貼合する面の反対面側に用いられる。又、セパレートフィルムは液晶板へ貼合する接着層をカバーする目的で用いられ、偏光板を液晶板へ貼合する面側に用いられる。

【0090】

本発明のセルロースアシレートフィルムの偏光子への貼り合せ方は、偏光子の透過軸と本発明のセルロースアシレートフィルムの遅相軸を一致させるように貼り合わせる 것이好ましい。なお、偏光板クロスニコル下で作製した偏光板の評価を行なったところ、本発明のセルロースアシレートフィルムの遅相軸と偏光子の吸収軸（透過軸と直交する軸）との直交精度が 1° より大きいと、偏光板クロスニコル下での偏光度性能が低下して光抜けが生じることがわかった。この場合、液晶セルと組み合わせた場合に、十分な黒レベルやコントラストが得られないことになる。したがって、本発明のセルロースアシレートフィルムの主屈折率 n_x の方向と偏光板の透過軸の方向とは、そのずれが 1° 以内、好ましくは 0.5° 以内であることが好ましい。

【0091】

（防湿処理された容器）

本発明においては、本発明の偏光板は、防湿処理された容器に収納されて保管、保存され、必要に応じて取り出され、液晶表示装置のパネルに貼り合わされる等により用いられる。

本発明の偏光板が収納される容器としては「防湿処理された袋」が好ましく、この袋はカップ法（JIS Z208）に基づいて測定した透湿度によって規定する。本発明では、上記方法で測定された 40°C 90% R. H. での透湿度が $30\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{Day})$ 以下である材料から作製された袋を「防湿処理された袋」とする。 $30\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{Day})$ を越えると、袋外の環境湿度の影響を防止することができなくなる。 $10\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{Day})$ 以下であることが更に好ましく、 $5\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{Day})$ 以下であることが最も好ましい。

防湿処理された容器の材料は、前記記載の透湿度を満足する材料であれば特に制限は無く、公知の材料を用いることができる（包装材料便覧、日本包装技術協会（1995年）；「包装材料の基礎知識」、（社）日本包装技術協会（2001年11月）；「機能性包

装入門」、21世紀包装研究境界(2002年2月28日 初版第1刷等参照)。

本発明では、透湿度が低く、軽量で扱いやすい材料が望ましく、プラスチックフィルム上にシリカやアルミナ、セラミックス材料等を蒸着したフィルムやプラスチックフィルムとアルミ箔の積層フィルム等の複合材料を特に好ましく用いることができる。アルミ箔の厚さとしては、環境湿度に容器内の湿度が変化しない厚さであれば特に制限はないが、数 μm ～数100 μm の厚さであることが好ましく、10 μm ～500 μm であることが更に好ましい。

【0092】

本発明の偏光板は防湿処理を施した容器に収納される。その際の容器内の湿度は、以下の(i)および(ii)のいずれかの湿度条件を満たす。

(i) 偏光板を収納した状態で25℃において43%RH～65%RHであること、好ましくは45%RH～65%RHであること。

(ii) 偏光板を収納した状態で容器内の湿度が液晶パネルに偏光板を貼り合わせる際の湿度に対して15%RH以内であること。

【0093】

上記のいずれかの条件を満たすことにより、パネル貼合後の光学補償性能の変化を実害がないレベルに低減することができる。

【0094】

(表面処理)

偏光板の保護膜として用いられる本発明のセルロースアシレートフィルムは、場合により表面処理を行うことによって、セルロースアシレートフィルムと偏光板を構成する各機能層(例えば、下塗層およびバック層)との接着の向上を達成することができる。例えばグロー放電処理、紫外線照射処理、コロナ処理、火炎処理、酸処理またはアルカリ鹼化処理を用いることができる。グロー放電処理は、 10^{-3} ～20 Torrの低圧ガス下でおこる低温プラズマでもよく、更にまた大気圧下でのプラズマ処理も好ましい。プラズマ励起性気体は、上記のような条件においてプラズマ励起される気体であり、アルゴン、ヘリウム、ネオン、クリプトン、キセノン、窒素、二酸化炭素、テトラフルオロメタンの様なフロン類及びそれらの混合物などがあげられる。これらについては、詳細が発明協会公開技報(公技番号 2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会)にて30頁～32頁に詳細に記載されている。なお、近年注目されている大気圧でのプラズマ処理は、例えば10～1000 KeV下で20～500 Kgyの照射エネルギーが用いられ、より好ましくは30～500 KeV下で20～300 Kgyの照射エネルギーが用いられる。これらの中でも特に好ましくは、アルカリ鹼化処理でありセルロースアシレートフィルムの表面処理としては極めて有効である。

【0095】

アルカリ鹼化処理は、セルロースアシレートフィルムを鹼化液の槽に直接浸漬する方法または鹼化液をセルロースアシレートフィルム塗布する方法で実施することが好ましい。塗布方法としては、ディップコーティング法、カーテンコーティング法、エクストルージョンコーティング法、バーコーティング法およびE型塗布法を挙げることができる。アルカリ鹼化処理塗布液の溶媒は、鹼化液の透明支持体に対して塗布するために濡れ性が良く、また鹼化液溶媒によって透明支持体表面に凹凸を形成させずに、面状を良好なまま保つ溶媒を選択することが好ましい。具体的には、アルコール系溶媒が好ましく、イソプロピルアルコールが特に好ましい。また、界面活性剤の水溶液を溶媒として使用することもできる。アルカリ鹼化塗布液のアルカリは、上記溶媒に溶解するアルカリが好ましく、KOH、NaOHがさらに好ましい。鹼化塗布液のpHは10以上が好ましく、12以上がさらに好ましい。アルカリ鹼化時の反応条件は、室温で1秒以上5分以下が好ましく、5秒以上5分以下がさらに好ましく、20秒以上3分以下が特に好ましい。アルカリ鹼化反応後、鹼化液塗布面を水洗あるいは酸で洗浄したあと水洗することが好ましい。

【0096】

(反射防止層)

偏光板の、液晶セルと反対側に配置される透明保護膜には反射防止層などの機能性膜を設けることが好ましい。特に、本発明では透明保護膜上に少なくとも光散乱層と低屈折率層がこの順で積層した反射防止層又は透明保護膜上に中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層がこの順で積層した反射防止層が好適に用いられる。以下にそれらの好ましい例を記載する。

【0097】

透明保護膜上に光散乱層と低屈折率層を設けた反射防止層の好ましい例について述べる。

本発明の光散乱層には、マット粒子が分散しており、光散乱層のマット粒子以外の部分の素材の屈折率は1.50～2.00の範囲にあることが好ましく、低屈折率層の屈折率は1.35～1.49の範囲にあることが好ましい。本発明においては光散乱層は、防眩性とハードコート性を兼ね備えており、1層でもよいし、複数層、例えば2層～4層で構成されていてもよい。

【0098】

反射防止層は、その表面凹凸形状として、中心線平均粗さ R_a が $0.08 \sim 0.40 \mu m$ 、10点平均粗さ R_z が R_a の10倍以下、平均山谷距離 S_m が $1 \sim 100 \mu m$ 、凹凸最深部からの凸部高さの標準偏差が $0.5 \mu m$ 以下、中心線を基準とした平均山谷距離 S_m の標準偏差が $20 \mu m$ 以下、傾斜角 $0 \sim 5$ 度の面が10%以上となるように設計することで、十分な防眩性と目視での均一なマット感が達成され、好ましい。また、C光源下での反射光の色味が $a^*値 - 2 \sim 2$ 、 $b^*値 - 3 \sim 3$ 、 $380 nm \sim 780 nm$ の範囲内での反射率の最小値と最大値の比 $0.5 \sim 0.99$ であることで、反射光の色味がニュートラルとなり、好ましい。またC光源下での透過光の $b^*値$ が $0 \sim 3$ とすることで、表示装置に適用した際の白表示の黄色味が低減され、好ましい。また、面光源上と本発明の反射防止フィルムの間に $120 \mu m \times 40 \mu m$ の格子を挿入してフィルム上で輝度分布を測定した際の輝度分布の標準偏差が20以下であると、高精細パネルに本発明のフィルムを適用したときのギラツキが低減され、好ましい。

【0099】

本発明の反射防止層は、その光学特性として、鏡面反射率2.5%以下、透過率90%以上、60度光沢度70%以下とすることで、外光の反射を抑制でき、視認性が向上するため好ましい。特に鏡面反射率は1%以下がより好ましく、0.5%以下であることが最も好ましい。ヘイズ20%～50%、内部ヘイズ/全ヘイズ値 $0.3 \sim 1$ 、光散乱層までのヘイズ値から低屈折率層を形成後のヘイズ値の低下が15%以内、くし幅 $0.5 mm$ における透過像鮮明度20%～50%、垂直透過光/垂直から2度傾斜方向の透過率比が $1.5 \sim 5.0$ とすることで、高精細LCDパネル上でのギラツキ防止、文字等のボケの低減が達成され、好ましい。

【0100】

(低屈折率層)

本発明の反射防止フィルムの低屈折率層の屈折率は、 $1.20 \sim 1.49$ であり、好ましくは $1.30 \sim 1.44$ の範囲にある。さらに、低屈折率層は下記数式(VIII)を満たすことが低反射率化の点で好ましい。

数式(VIII): $(m/4) \times 0.7 < n_1 d_1 < (m/4) \times 1.3$

式中、 m は正の奇数であり、 n_1 は低屈折率層の屈折率であり、そして、 d_1 は低屈折率層の膜厚(nm)である。また、 λ は波長であり、 $500 \sim 550 nm$ の範囲の値である。

【0101】

本発明の低屈折率層を形成する素材について以下に説明する。

本発明の低屈折率層には、低屈折率バインダーとして、含フッ素ポリマーを含む。フッ素ポリマーとしては動摩擦係数 $0.03 \sim 0.20$ 、水に対する接触角 $90 \sim 120^\circ$ 、純水の滑落角が 70° 以下の熱または電離放射線により架橋する含フッ素ポリマーが好ましい。本発明の反射防止フィルムを画像表示装置に装着した時、市販の接着テープとの剥

離力が低いほどシールやメモを貼り付けた後に剥がれ易くなり好ましく、500 gf 以下が好ましく、300 gf 以下がより好ましく、100 gf 以下が最も好ましい。また、微小硬度計で測定した表面硬度が高いほど、傷がつき難く、0.3 GPa 以上が好ましく、0.5 GPa 以上がより好ましい。

【0102】

低屈折率層に用いられる含フッ素ポリマーとしては、パーフルオロアルキル基含有シラン化合物（例えば（ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシル）トリエトキシシラン）の加水分解、脱水縮合物の他、含フッ素モノマー単位と架橋反応性付与のための構成単位を構成成分とする含フッ素共重合体が挙げられる。

【0103】

含フッ素モノマー単位的具体例としては、例えばフルオロオレフィン類（例えばフルオロエチレン、ビニリデンフルオリド、テトラフルオロエチレン、パーフルオロオクチルエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール等）、（メタ）アクリル酸の部分または完全フッ素化アルキルエステル誘導体類（例えばビスコート 6 FM（大阪有機化学製）や M-2020（ダイキン製）等）、完全または部分フッ素化ビニルエーテル類等が挙げられるが、好ましくはパーフルオロオレフィン類であり、屈折率、溶解性、透明性、入手性等の観点から特に好ましくはヘキサフルオロプロピレンである。

【0104】

架橋反応性付与のための構成単位としては、グリシジル（メタ）アクリレート、グリシジルビニルエーテルのように分子内にあらかじめ自己架橋性官能基を有するモノマーの重合によって得られる構成単位、カルボキシル基やヒドロキシ基、アミノ基、スルホ基等を有するモノマー（例えば（メタ）アクリル酸、メチロール（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、アリルアクリレート、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、マレイン酸、クロトン酸等）の重合によって得られる構成単位、これらの構成単位に高分子反応によって（メタ）アクリルロイル基等の架橋反応性基を導入した構成単位（例えばヒドロキシ基に対してアクリル酸クロリドを用させる等の手法で導入できる）が挙げられる。

【0105】

また上記含フッ素モノマー単位、架橋反応性付与のための構成単位以外に溶剤への溶解性、皮膜の透明性等の観点から適宜フッ素原子を含有しないモノマーを共重合することもできる。併用可能なモノマー単位には特に限定はなく、例えばオレフィン類（エチレン、プロピレン、イソブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等）、アクリル酸エステル類（アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル）、メタクリル酸エステル類（メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、エチレングリコールジメタクリレート等）、スチレン誘導体（スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等）、ビニルエーテル類（メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等）、ビニルエステル類（酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル等）、アクリルアミド類（N-tert-ブチルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド等）、メタクリルアミド類、アクリロニトリル誘導体等を挙げることができる。

【0106】

上記のポリマーに対しては特開平10-25388号および特開平10-147739号各公報に記載のごとく適宜硬化剤を併用しても良い。

【0107】

（光散乱層）

光散乱層は、表面散乱または内部散乱あるいは両者による光拡散性と、フィルムの耐擦傷性を向上するためのハードコート性をフィルムに寄与する目的で形成される。従って、ハードコート性を付与するためのバインダー、光拡散性を付与するためのマット粒子、および必要に応じて高屈折率化、架橋収縮防止、高強度化のための無機フィラーを含んで形

成される。

【0108】

光散乱層の膜厚は、ハードコート性を付与する目的で、さらには脆性を維持し加工適性を良好に保つ観点から、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、 $1.2 \sim 6 \mu\text{m}$ がより好ましい。

【0109】

散乱層のバインダーとしては、飽和炭化水素鎖またはポリエーテル鎖を主鎖として有するポリマーであることが好ましく、飽和炭化水素鎖を主鎖として有するポリマーであることがさらに好ましい。また、バインダーポリマーは架橋構造を有することが好ましい。飽和炭化水素鎖を主鎖として有するバインダーポリマーとしては、エチレン性不飽和モノマーの重合体が好ましい。飽和炭化水素鎖を主鎖として有し、かつ架橋構造を有するバインダーポリマーとしては、二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの（共）重合体が好ましい。バインダーポリマーを高屈折率にするには、このモノマーの構造中に芳香族環や、フッ素以外のハロゲン原子、硫黄原子、リン原子、及び窒素原子から選ばれた少なくとも1種の原子を含むものを選択することもできる。

【0110】

二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーとしては、多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル（例、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 4-シクロヘキサジアカリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート）、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、1, 2, 3-シクロヘキサントトラメタクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート）、上記のエチレンオキサイド変性体、ビニルベンゼンおよびその誘導体（例、1, 4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステル、1, 4-ジビニルシクロヘキサノン）、ビニルスルホン（例、ジビニルスルホン）、アクリルアミド（例、メチレンビスアクリルアミド）およびメタクリルアミドが挙げられる。上記モノマーは2種以上併用してもよい。

【0111】

高屈折率モノマーの具体例としては、ビス（4-メタクリロイルチオフェニル）スルフィド、ビニルナフタレン、ビニルフェニルスルフィド、4-メタクリロキシフェニル-4'-メトキシフェニルチオエーテル等が挙げられる。これらのモノマーも2種以上併用してもよい。

【0112】

これらのエチレン性不飽和基を有するモノマーの重合は、光ラジカル開始剤あるいは熱ラジカル開始剤の存在下、電離放射線の照射または加熱により行うことができる。

従って、エチレン性不飽和基を有するモノマー、光ラジカル開始剤あるいは熱ラジカル開始剤、マツト粒子および無機フィラーを含有する塗液を調製し、該塗液を透明支持体上に塗布後電離放射線または熱による重合反応により硬化して反射防止膜を形成することができる。これらの光ラジカル開始剤等は公知のものを使用することができる。

【0113】

ポリエーテルを主鎖として有するポリマーは、多官能エポキシ化合物の開環重合体が好ましい。多官能エポキシ化合物の開環重合は、光酸発生剤あるいは熱酸発生剤の存在下、電離放射線の照射または加熱により行うことができる。

従って、多官能エポキシ化合物、光酸発生剤あるいは熱酸発生剤、マツト粒子および無機フィラーを含有する塗液を調製し、該塗液を透明支持体上に塗布後電離放射線または熱による重合反応により硬化して反射防止膜を形成することができる。

なお、本明細書では、電離放射線を活性エネルギー光線と同一のものとして取り扱っており、紫外線、遠紫外線、X線などを含む。

【0114】

二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの代わりにまたはそれに加えて、架橋性官能基を有するモノマーを用いてポリマー中に架橋性官能基を導入し、この架橋性官能基の反応により、架橋構造をバインダーポリマーに導入してもよい。

架橋性官能基の例には、イソシアナート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルデヒド基、カルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシ基、メチロール基および活性メチレン基が含まれる。ビニルスルホン酸、酸無水物、シアノアクリレート誘導体、メラミン、エーテル化メチロール、エステルおよびウレタン、テトラメトキシシランのような金属アルコキシドも、架橋構造を導入するためのモノマーとして利用できる。ブロックイソシアナート基のように、分解反応の結果として架橋性を示す官能基を用いてもよい。すなわち、本発明において架橋性官能基は、すぐには反応を示すものではなくとも、分解した結果反応性を示すものであってもよい。

これら架橋性官能基を有するバインダーポリマーは塗布後、加熱することによって架橋構造を形成することができる。

【0115】

光散乱層には、防眩性付与の目的で、フィラー粒子より大きく、平均粒径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1.5 \sim 7.0 \mu\text{m}$ のマット粒子、例えば無機化合物の粒子または樹脂粒子が含有される。

上記マット粒子の具体例としては、例えばシリカ粒子、 TiO_2 粒子等の無機化合物の粒子；アクリル粒子、架橋アクリル粒子、ポリスチレン粒子、架橋スチレン粒子、メラミン樹脂粒子、ベンゾグアナミン樹脂粒子等の樹脂粒子が好ましく挙げられる。なかでも架橋スチレン粒子、架橋アクリル粒子、架橋アクリルスチレン粒子、シリカ粒子が好ましい。マット粒子の形状は、球状あるいは不定形のいずれも使用できる。

【0116】

また、粒子径の異なる2種以上のマット粒子を併用して用いてもよい。より大きな粒子径のマット粒子で防眩性を付与し、より小さな粒子径のマット粒子で別の光学特性を付与することが可能である。

【0117】

さらに、上記マット粒子の粒子径分布としては単分散であることが最も好ましく、各粒子の粒子径は、それぞれ同一に近ければ近いほど良い。例えば平均粒子径よりも20%以上粒子径が大きな粒子を粗大粒子と規定した場合には、この粗大粒子の割合は全粒子数の1%以下であることが好ましく、より好ましくは0.1%以下であり、さらに好ましくは0.01%以下である。このような粒子径分布を持つマット粒子は通常の合成反応後に、分級によって得られ、分級の回数を上げることやその程度を強くすることにより、より好ましい分布のマット剤を得ることができる。

【0118】

上記マット粒子は、形成された光散乱層のマット粒子量が好ましくは $10 \sim 1000 \text{ mg/m}^2$ 、より好ましくは $100 \sim 700 \text{ mg/m}^2$ となるように光散乱層に含有される。

マット粒子の粒度分布はコールターカウンター法により測定し、測定された分布を粒子数分布に換算する。

【0119】

光散乱層には、層の屈折率を高めるために、上記のマット粒子に加えて、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、インジウム、亜鉛、錫、アンチモンのうちより選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物からなり、平均粒径が $0.2 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.06 \mu\text{m}$ 以下である無機フィラーが含有されることが好ましい。

また逆に、マット粒子との屈折率差を大きくするために、高屈折率マット粒子を用いた光散乱層では層の屈折率を低目に保つためにケイ素の酸化物を用いることも好ましい。好ましい粒径は前述の無機フィラーと同じである。

光散乱層に用いられる無機フィラーの具体例としては、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 ZnO 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、ITOと SiO_2 等が挙げられる。 TiO_2 およ

び ZrO_2 が高屈折率化の点で特に好ましい。該無機フィラーは表面をシランカップリング処理又はチタンカップリング処理されることも好ましく、フィラー表面にバインダー種と反応できる官能基を有する表面処理剤が好ましく用いられる。

これらの無機フィラーの添加量は、光散乱層の全質量の 10～90% であることが好ましく、より好ましくは 20～80% であり、特に好ましくは 30～75% である。

なお、このようなフィラーは、粒径が光の波長よりも十分小さいために散乱が生じず、バインダーポリマーに該フィラーが分散した分散体は光学的に均一な物質として振舞う。

【0120】

光散乱層のバインダーおよび無機フィラーの混合物のバルクの屈折率は、1.48～2.00 であることが好ましく、より好ましくは 1.50～1.80 である。屈折率を上記範囲とするには、バインダー及び無機フィラーの種類及び量割合を適宜選択すればよい。どのように選択するかは、予め実験的に容易に知ることができる。

【0121】

光散乱層は、特に塗布ムラ、乾燥ムラ、点欠陥等の面状均一性を確保するために、フッ素系、シリコン系の何れかの界面活性剤、あるいはその両者を光散乱層形成用の塗布組成物中に含有する。特にフッ素系の界面活性剤は、より少ない添加量において、本発明の反射防止フィルムの塗布ムラ、乾燥ムラ、点欠陥等の面状故障を改良する効果が現れるため、好ましく用いられる。面状均一性を高めつつ、高速塗布適性を持たせることにより生産性を高めることが目的である。

【0122】

次に、透明保護膜上に中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層がこの順で積層した反射防止層について述べる。

基体上（透明保護膜あるいは透明支持体と同義）に少なくとも中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層（最外層）の順序の層構成から成る反射防止層は、以下の関係を満足する屈折率を有する様に設計される。

高屈折率層の屈折率 > 中屈折率層の屈折率 > 透明支持体の屈折率 > 低屈折率層の屈折率

また、透明支持体と中屈折率層の間に、ハードコート層を設けてもよい。更には、中屈折率ハードコート層、高屈折率層及び低屈折率層からなってもよい。

例えば、特開平 8-122504 号公報、同 8-110401 号公報、同 10-300902 号公報、特開 2002-243906 号公報、特開 2000-111706 号公報等が挙げられる。また、各層に他の機能を付与させてもよく、例えば、防汚性の低屈折率層、帯電防止性の高屈折率層としたもの（例、特開平 10-206603 号公報、特開 2002-243906 号公報等）等が挙げられる。

反射防止層のヘイズは、5% 以下であることが好ましく、3% 以下がさらに好ましい。また膜の強度は、JIS K5400 に従う鉛筆硬度試験で H 以上であることが好ましく、2H 以上であることがさらに好ましく、3H 以上であることが最も好ましい。

【0123】

（高屈折率層および中屈折率層）

反射防止層の高い屈折率を有する層は、平均粒径 100 nm 以下の高屈折率の無機化合物超微粒子及びマトリックスバインダーを少なくとも含有する硬化性膜から成る。

高屈折率の無機化合物微粒子としては、屈折率 1.65 以上の無機化合物が挙げられ、好ましくは屈折率 1.9 以上のものが挙げられる。例えば、Ti、Zn、Sb、Sn、Zr、Ce、Ta、La、In 等の酸化物、これらの金属原子を含む複合酸化物等が挙げられる。

このような超微粒子とするには、粒子表面が表面処理剤で処理されること（例えば、シランカップリング剤等：特開平 11-295503 号公報、同 11-153703 号公報、特開 2000-9908 号公報、アニオン性化合物或は有機金属カップリング剤：特開 2001-310432 号公報等）、高屈折率粒子をコアとしたコアシェル構造とすること：（特開 2001-166104 号公報等）、特定の分散剤併用（例、特開平 11-153703 号公報、特許番号 US 6210858 B1、特開 2002-277606 号公

報等)等挙げられる。

マトリックスを形成する材料としては、従来公知の熱可塑性樹脂、硬化性樹脂皮膜等が挙げられる。

更に、ラジカル重合性及び/またはカチオン重合性の重合性基を少なくとも2個以上含有の多官能性化合物含有組成物、加水分解性基を含有の有機金属化合物及びその部分縮合組成物から選ばれる少なくとも1種の組成物が好ましい。例えば、特開2000-47004号公報、同2001-315242号公報、同2001-31871号公報、同2001-296401号公報等に記載の化合物が挙げられる。

また、金属アルコキドの加水分解縮合物から得られるコロイド状金属酸化物と金属アルコキド組成物から得られる硬化性膜も好ましい。例えば、特開2001-293818号公報等に記載されている。

高屈折率層の屈折率は、一般に1.70~2.20である。高屈折率層の厚さは、5nm~10 μ mであることが好ましく、10nm~1 μ mであることがさらに好ましい。

中屈折率層の屈折率は、低屈折率層の屈折率と高屈折率層の屈折率との間の値となるように調整する。中屈折率層の屈折率は、1.50~1.70であることが好ましい。また、厚さは5nm~10 μ mであることが好ましく、10nm~1 μ mであることがさらに好ましい。

【0124】

(低屈折率層)

低屈折率層は、高屈折率層の上に順次積層して成る。低屈折率層の屈折率は1.20~1.55である。好ましくは1.30~1.50である。

耐擦傷性、防汚性を有する最外層として構築することが好ましい。耐擦傷性を大きく向上させる手段として表面への滑り性付与が有効で、従来公知のシリコーンの導入、フッ素の導入等から成る薄膜層の手段を適用できる。

含フッ素化合物の屈折率は1.35~1.50であることが好ましい。より好ましくは1.36~1.47である。また、含フッ素化合物はフッ素原子を35~80質量%の範囲で含む架橋性若しくは重合性の官能基を含む化合物が好ましい。

例えば、特開平9-222503号公報、段落番号[0018]~[0026]、同11-38202号公報、段落番号[0019]~[0030]、特開2001-40284号公報、段落番号[0027]~[0028]、特開2000-284102号公報等に記載の化合物が挙げられる。

シリコーン化合物としてはポリシロキサン構造を有する化合物であり、高分子鎖中に硬化性官能基あるいは重合性官能基を含有して、膜中で橋かけ構造を有するものが好ましい。例えば、反応性シリコーン(例、サイラプレーン(チッソ(株)製等)、両末端にシラノール基含有のポリシロキサン(特開平11-258403号公報等)等が挙げられる。

架橋または重合性基を有する含フッ素ポリマー及びシロキサンポリマーの架橋または重合反応は、重合開始剤、増感剤等を含有する最外層を形成するための塗布組成物を塗布と同時にまたは塗布後に光照射や加熱することにより実施することが好ましい。

【0125】

また、シランカップリング剤等の有機金属化合物と特定のフッ素含有炭化水素基含有のシランカップリング剤とを触媒共存下に縮合反応で硬化するゾルゲル硬化膜も好ましい。

例えば、ポリフルオロアルキル基含有シラン化合物またはその部分加水分解縮合物(特開昭58-142958号公報、同58-147483号公報、同58-147484号公報、特開平9-157582号公報、同11-106704号公報記載等記載の化合物)、フッ素含有長鎖基であるポリ(パーフルオロアルキルエーテル)基を含有するシリル化合物(特開2000-117902号公報、同2001-48590号公報、同2002-53804号公報記載の化合物等)等が挙げられる。

【0126】

低屈折率層は、上記以外の添加剤として充填剤(例えば、二酸化珪素(シリカ)、含フ

ッ素粒子（フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム）等の一次粒子平均径が1～150 nmの低屈折率無機化合物、特開平11-3820公報の段落番号[0020]～[0038]に記載の有機微粒子等）、シランカップリング剤、滑り剤、界面活性剤等を含有することができる。

低屈折率層が最外層の下層に位置する場合、低屈折率層は気相法（真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法等）により形成されても良い。安価に製造できる点で、塗布法が好ましい。

低屈折率層の膜厚は、30～200 nmであることが好ましく、50～150 nmであることがさらに好ましく、60～120 nmであることが最も好ましい。

【0127】

（反射防止層の他の層）

さらに、ハードコート層、前方散乱層（防眩層）、プライマー層、帯電防止層、下塗り層や保護層等を設けてもよい。

【0128】

（ハードコート層）

ハードコート層は、反射防止層を設けた透明保護膜に物理強度を付与するために、透明支持体の表面に設ける。特に、透明支持体と前記高屈折率層の間に設けることが好ましい。ハードコート層は、光または熱、あるいは両者の硬化性化合物の架橋反応、または、重合反応により形成されることが好ましい。硬化性官能基としては、光重合性官能基が好ましく、また加水分解性官能基含有の有機金属化合物は有機アルコキシシリル化合物が好ましい。

これらの化合物の具体例としては、高屈折率層で例示したと同様のものが挙げられる。ハードコート層の具体的な構成組成物としては、例えば、特開2002-144913号公報、同2000-9908号公報、WO0/46617号公報等記載のものが挙げられる。

高屈折率層はハードコート層を兼ねることができる。このような場合、高屈折率層で記載した手法を用いて微粒子を微細に分散してハードコート層に含有させて形成することが好ましい。

ハードコート層は、平均粒径0.2～10 μm の粒子を含有させて防眩機能（アンチグレア機能）を付与した防眩層を兼ねることもできる。

ハードコート層の膜厚は用途により適切に設計することができる。ハードコート層の膜厚は、0.2～10 μm であることが好ましく、より好ましくは0.5～7 μm である。

ハードコート層の強度は、JIS K5400に従う鉛筆硬度試験で、H以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。また、JIS K5400に従うテーパー試験で、試験前後の試験片の摩耗量が少ないほど好ましい。

【0129】

（帯電防止層）

帯電防止層を設ける場合には、体積抵抗率が 10^{-8} (Ωcm^{-3})以下の導電性を付与することが好ましい。吸湿性物質や水溶性無機塩、ある種の界面活性剤、カチオンポリマー、アニオンポリマー、コロイダルシリカ等の使用により 10^{-8} (Ωcm^{-3})の体積抵抗率の付与は可能であるが、温湿度依存性が大きく、低湿では十分な導電性を確保できない問題がある。そのため、導電性層素材としては金属酸化物が好ましい。金属酸化物には着色しているものがあるが、これらの金属酸化物を導電性層素材として用いるとフィルム全体が着色してしまい好ましくない。着色のない金属酸化物を形成する金属としてZn、Ti、Al、In、Si、Mg、Ba、Mo、W、またはVをあげることができ、これらを主成分とした金属酸化物を用いることが好ましい。具体的な例としては、ZnO、TiO₂、SnO₂、Al₂O₃、In₂O₃、SiO₂、MgO、BaO、MoO₃、V₂O₅等、あるいはこれらの複合酸化物がよく、特にZnO、TiO₂、及びSnO₂が好ましい。異種原子を含む例としては、例えばZnOに対してはAl、In等の添加物、SnO₂に対して

はSb、Nb、ハロゲン元素等の添加、またTiO₂に対してはNb、TA等の添加が効果的である。更にまた、特公昭59-6235号に記載の如く、他の結晶性金属粒子あるいは繊維状物（例えば酸化チタン）に上記の金属酸化物を付着させた素材を使用しても良い。尚、体積抵抗値と表面抵抗値は別の物性値であり単純に比較することはできないが、体積抵抗値で 10^{-8} ($\Omega \text{ cm}^{-3}$) 以下の導電性を確保するためには、該導電層が概ね 10^{-10} (Ω/\square) 以下の表面抵抗値を有していればよく、更に好ましくは 10^{-8} (Ω/\square) 以下である。導電層の表面抵抗値は帯電防止層を最表層としたときの値として測定され、本明細書に記載の積層フィルムを形成する途中の段階で測定することができる。

【0130】

(液晶表示装置)

本発明のセルロースアシレートフィルムを用いた偏光板は、液晶表示装置に有利に用いられる。本発明の偏光板は、様々な表示モードの液晶セルに用いることができる。TN (Twisted Nematic)、IPS (In-Plane Switching)、FLC (Ferroelectric Liquid Crystal)、AFLC (Anti-ferroelectric Liquid Crystal)、OCB (Optically Compensatory Bend)、STN (Super Twisted Nematic)、VA (Vertically Aligned) およびHAN (Hybrid Aligned Nematic) のような様々な表示モードが提案されている。このうち、OCBモードまたはVAモードに好ましく用いることができる。

【0131】

OCBモードの液晶セルは、棒状液晶性分子を液晶セルの上部と下部とで実質的に逆の方向に（対称的に）配向させるベンド配向モードの液晶セルを用いた液晶表示装置である。OCBモードの液晶セルは、米国特許第4583825号、同5410422号の各明細書に開示されている。棒状液晶分子が液晶セルの上部と下部とで対称的に配向しているため、ベンド配向モードの液晶セルは、自己光学補償機能を有する。そのため、この液晶モードは、OCB (Optically Compensatory Bend) 液晶モードとも呼ばれる。ベンド配向モードの液晶表示装置は、応答速度が速いとの利点がある。

【0132】

VAモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に垂直に配向している。

VAモードの液晶セルには、(1) 棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直に配向させ、電圧印加時に実質的に水平に配向させる狭義のVAモードの液晶セル（特開平2-176625号公報記載）に加えて、(2) 視野角拡大のため、VAモードをマルチドメイン化した(MVAモードの) 液晶セル (SID97、Digest of tech. Papers (予稿集) 28 (1997) 845記載)、(3) 棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直配向させ、電圧印加時にねじれマルチドメイン配向させるモード (n-ASMモード) の液晶セル（日本液晶討論会の予稿集58~59 (1998) 記載）および(4) SURVAIVALモードの液晶セル (LCD国際ナショナル98で発表) が含まれる。

OCBモードおよびVAモードの液晶表示装置は、液晶セルおよびその両側に二枚の偏光板を配置してもよいし、VAモードの場合、偏光板をセルのバックライト側に配置してもよい。液晶セルは、二枚の電極基板の間に液晶を担持している。

【実施例】

【0133】

以下、本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されない。

【0134】

実施例1

[セルロースアシレートフィルム1の作成]

下記のセルロースアセテート溶液組成の各成分をミキシングタンクに投入し、加熱しな

がら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液を調製した。

【0135】

(セルロースアセテート溶液組成)	100質量部
セルロースアセテート (アセチル置換度 2.87、全置換度 2.87)	
トリフェニルホスフェート (可塑剤)	7.8質量部
ビフェニルジフェニルホスフェート (可塑剤)	3.9質量部
メチレンクロライド (第1溶媒)	318質量部
メタノール (第2溶媒)	47質量部
シリカ (粒径 0.2 μ m)	0.1質量部

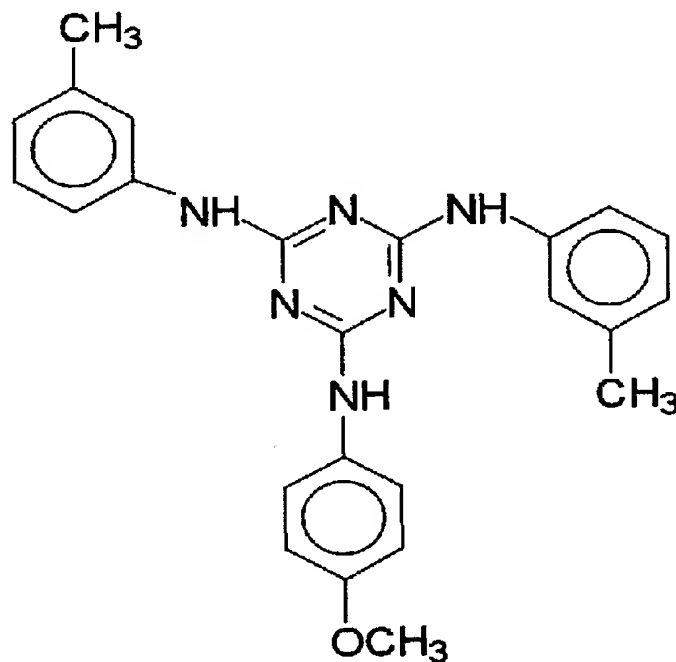
【0136】

別のミキシングタンクに、下記のレターデーション制御剤 20 質量部、メチレンクロライド 87 質量部およびメタノール 13 質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション制御剤溶液 01 を調製した。

セルロースアセテート溶液 474 質量部にレターデーション制御 (上昇) 剤溶液 01 を 23.5 質量部を混合し、充分に攪拌してドープを調製した。レターデーション調整剤の添加量は、セルロースアセテート 100 質量部に対して、3.9 質量部であった。

【0137】

【化13】



【0138】

得られたドープを、バンド流延機を用いて流延した。残留溶剂量が 25 質量% のフィルムを、130℃ の条件で、テンターを用いて 26% の延伸倍率で横延伸して、セルロースアセテートフィルム (厚さ: 91 μ m) を作成した。作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA (21ADH、王子計測機器 (株) 製) を用いて、波長 590 nm における R_e レターデーション値および R_{th} レターデーション値を測定した。結果を表 1 に示す。

【0139】

実施例 2

[セルロースアシレートフィルム 2 の作成]

実施例 1 で作成したセルロースアセテート溶液 474 質量部にレターデーション制御剤溶液 01 を 17.5 質量部を混合し、充分に攪拌してドープを調製した。レターデーション

ン調整剤の添加量は、セルロースアセテート 100 質量部に対して、2.9 質量部であった。

延伸倍率を 32% にし、延伸温度を 135℃ にしたこと以外は実施例 1 と同様にしてセルロースアセテートフィルム（厚さ：92 μm）を作成した。作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA（21ADH、王子計測機器（株）製）を用いて、波長 590 nm における R_e レターデーション値および R_{th} レターデーション値を測定した。結果を表 1 に示す。

【0140】

実施例 3

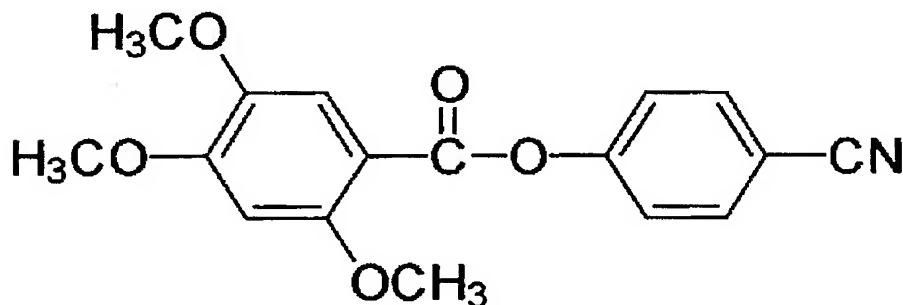
〔セルロースアシレートフィルム 3 の作成〕

ミキシングタンクに、下記のレターデーション制御剤 16 質量部、メチレンクロライド 87 質量部およびメタノール 13 質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション制御剤溶液 02 を調製した。

実施例 1 のセルロースアセテート溶液 474 質量部に上記レターデーション制御剤溶液 02 を 25 質量部を混合し、十分に攪拌してドープを調製した。レターデーション調整剤の添加量は、セルロースアセテート 100 質量部に対して、4.2 質量部であった。

【0141】

【化 14】



【0142】

バンド上に流延した後、残留溶剂量 32% で剥ぎ取った後、テンター延伸機で横延伸した。延伸倍率は 30% とし、延伸温度は 110℃ とした。その後、130℃ の温風で乾燥させセルロースアセテートフィルムを作成した。乾燥後のフィルムの膜厚は 96 μm であった。得られたセルロースアセテートフィルムについて、実施例 1 と同様に R_e レターデーション値および R_{th} レターデーション値を評価した。結果を表 1 に示す。

【0143】

実施例 4

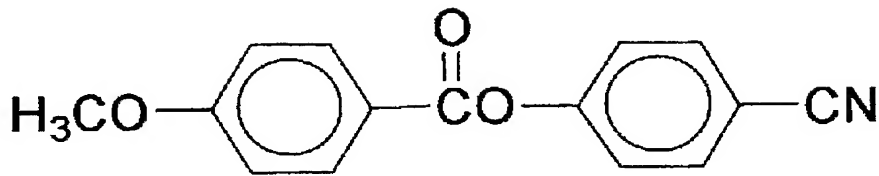
〔セルロースアシレートフィルム 4 の作成〕

ミキシングタンクに、下記のレターデーション制御剤 16 質量部、メチレンクロライド 87 質量部およびメタノール 13 質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション制御剤溶液 03 を調製した。

実施例 2 のセルロースアセテート溶液 474 質量部に上記レターデーション上昇剤溶液 30 質量部を混合し、十分に攪拌してドープを調製した。レターデーション調整剤の添加量は、セルロースアセテート 100 質量部に対して、5.0 質量部であった。

【0144】

【化15】



【0145】

延伸倍率を28%とし、膜厚を82 μ mとしたこと以外は実施例1と同様にして横延伸したセルロースアセテートフィルムを製造した。作製したセルロースアセテートフィルムについて、実施例1と同様にR_eレターデーション値およびR_{th}レターデーション値を評価した。結果は表1に示す。

【0146】

実施例5

[セルロースアセテートフィルム5の作成]

下記のセルロースアセテート溶液組成の各成分をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液を調製した。

【0147】

(セルロースアセテートプロピオネート溶液組成)

セルロースアセテートプロピオネート (CAP-482-20、イーストマンケミカル (株) 製)	100質量部
トリフェニルホスフェート (可塑剤)	3.9質量部
ビフェニルジフェニルホスフェート (可塑剤)	1.9質量部
メチレンクロライド (第1溶媒)	317質量部
メタノール (第2溶媒)	28質量部
シリカ (粒径0.2 μ m)	0.1質量部

【0148】

作成したセルロースアセテートプロピオネート溶液450質量部にレターデーション制御(上昇)剤溶液0.1を36質量部を混合し、充分に攪拌してドープを調製した。レターデーション調整剤の添加量は、セルロースアセテート100質量部に対して、6.0質量部であった。

【0149】

延伸倍率を30%としたこと以外は実施例1と同様に横延伸しセルロースアセテートプロピオネートフィルムを作成した。作製したセルロースアセテートプロピオネートフィルムについて、KOBRA (21ADH、王子計測機器 (株) 製) を用いて、波長590nmにおけるR_eレターデーション値およびR_{th}レターデーション値を測定した。結果を表1に示す。

【0150】

実施例6

[セルロースアセテートフィルム6の作成]

下記のセルロースアセテートブチレート溶液組成の各成分をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液を調製した。

【0151】

(セルロースアセテートブチレート溶液組成)

セルロースアセテートブチレート (CAB-381-20、イーストマンケミカル (株) 製)	100質量部
トリフェニルホスフェート (可塑剤)	2.0質量部
ビフェニルジフェニルホスフェート (可塑剤)	1.0質量部
メチレンクロライド (第1溶媒)	309質量部
メタノール (第2溶媒)	27質量部

シリカ (粒径 0.2 μm)

0.1 質量部

【0152】

作成したセルロースアセテートブチレート溶液 438 質量部にレターデーション制御 (上昇) 剤溶液 01 を 18 質量部を混合し、十分に攪拌してドープを調製した。レターデーション調整剤の添加量は、セルロースアセテートブチレート 100 質量部に対して、3.0 質量部であった。

【0153】

実施例 5 と同様に延伸処理を行い、セルロースアセテートブチレートフィルムを作成した。作製したセルロースアセテートブチレートフィルムについて、KOBRA (21ADH、王子計測機器 (株) 製) を用いて、波長 590 nm における R_e レターデーション値および R_{th} レターデーション値を測定した。結果を表 1 に示す。

【0154】

実施例 7

[セルロースアシレートフィルム 7 の作成]

ミキシングタンクに、実施例 5 と同様のレターデーション制御剤 16 質量部、紫外線吸収剤 B (TINUVIN327 チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製) 1.2 質量部、紫外線吸収剤 C (TINUVIN328 チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製) 2.4 質量部、メチレンクロライド 87 質量部およびメタノール 13 質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション制御剤溶液を調製した。

実施例 2 のセルロースアセテート溶液 474 質量部に上記レターデーション上昇剤溶液 36 質量部を混合し、十分に攪拌してドープを調製した。レターデーション調整剤の添加量は、セルロースアセテート 100 質量部に対して、5.0 質量部であった。

【0155】

実施例 1 と同様にセルロースアセテートフィルムを作成した。作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA (21ADH、王子計測機器 (株) 製) を用いて、波長 590 nm における R_e レターデーション値および R_{th} レターデーション値を測定した。結果は表 1 に示す。

【0156】

実施例 8

[セルロースアシレートフィルム 8 の作成]

下記のセルロースアセテート溶液組成の各成分をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液を調製した。

【0157】

(セルロースアセテート溶液組成)

セルロースアセテート (アセチル置換度 2.80、6 位の置換率 91%)

100 質量部

トリフェニルホスフェート (可塑剤)

7.8 質量部

ビフェニルジフェニルホスフェート (可塑剤)

3.9 質量部

メチレンクロライド (第 1 溶媒)

318 質量部

メタノール (第 2 溶媒)

47 質量部

シリカ (粒径 0.2 μm)

0.1 質量部

【0158】

作成したセルロースアセテート溶液 474 質量部にレターデーション制御 (上昇) 剤溶液 01 を 33 質量部を混合し、十分に攪拌してドープを調製した。レターデーション調整剤の添加量は、セルロースアセテートブチレート 100 質量部に対して、5.5 質量部であった。

【0159】

実施例 1 と同様にセルロースアセテートフィルムを作成した。作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA (21ADH、王子計測機器 (株) 製) を用いて、波長 590 nm における R_e レターデーション値および R_{th} レターデーション値を測定した。

結果を表1に示す。

【0160】

実施例9

[セルロースアシレートフィルム9の作成]

下記のセルロースエステル溶液組成の各成分をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアシレート溶液を調製した。

【0161】

(セルロースアシレート溶液組成)

アセチル基の置換度1.90、プロピオニル基の置換度0.80のセルロースアセテートプロピオネート	100質量部
トリフェニルホスフェート	8.5質量部
エチルフタリルエチルグリコレート	2.0質量部
メチレンクロライド	290質量部
エタノール	60質量部

【0162】

別のミキシングタンクに、セルロースアセテートプロピオネート5質量部、チヌビン326(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)6質量部、チヌビン109(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)4質量部、チヌビン171(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)5質量部を塩化メチレン94質量部とエタノール8質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、添加剤溶液を調製した。

セルロースアセテート溶液474質量部に添加剤溶液10質量部を混合し、十分に攪拌してドープを調製した。

【0163】

延伸倍率を30%とし、膜厚を80 μ mとしたこと以外は実施例1と同様にして横延伸したセルロースアシレートフィルム9を製造した。作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA(21ADH、王子計測機器(株)製)を用いて、波長590nmにおけるReレターデーション値およびRthレターデーション値を測定した。結果を表1に示す。

【0164】

【表1】

作成したセルロースアシレートフィルムの性能

	膜厚 (μ m)	Re(590) (nm)	Rth(590) (nm)	光弾性係数 (cm^2/dyne)	Δn (%)	Tg ($^{\circ}\text{C}$)	弾性率 (GPa)	平衡含水率 (%)(25 $^{\circ}\text{C}$ 80%RH)	透湿度 ($\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{Day}$)
実施例1	91	32	158	9×10^{-13}	0.6	131	4.50	3.1	430
実施例2	92	30	130	9×10^{-13}	0.6	133	4.65	3.2	435
実施例3	96	39	142	9×10^{-13}	0.8	132	4.55	3.1	430
実施例4	82	52	135	9×10^{-13}	0.9	133	4.61	3.1	430
実施例5	93	70	279	11×10^{-13}	0.7	120	2.05	1.8	730
実施例6	92	70	278	12×10^{-13}	0.7	105	1.70	1.5	590
実施例7	91	33	163	9×10^{-13}	0.7	131	4.52	3.0	427
実施例8	108	65	240	11×10^{-13}	0.8	128	4.48	3.0	420
実施例9	80	38	129	13×10^{-13}	0.7	135	2.70	3.2	615

【0165】

実施例10

[偏光板1~9の作製]

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製した。

作製したセルロースアシレートフィルム1にケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の片側に貼り付けた。なお、ケン化処理は以下のような条件で

行った。

1. 5 Nの水酸化ナトリウム水溶液を調製し、55℃に保温した。0.01 Nの希硫酸水溶液を調製し、35℃に保温した。作製したセルロースアセテートフィルムを上記の水酸化ナトリウム水溶液に2分間浸漬した後、水に浸漬し水酸化ナトリウム水溶液を十分に洗い流した。次いで、上記の希硫酸水溶液に1分間浸漬した後、水に浸漬し希硫酸水溶液を十分に洗い流した。最後に試料を120℃で十分に乾燥させた。

市販のセルローストリアセテートフィルム（フジタックTD80UF、富士写真フィルム（株）製）に同様のケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の、作成したセルロースアセテートフィルムとは反対側に貼り付けた。

偏光膜の透過軸と作成したセルロースアセテートフィルムの遅相軸とは平行になるように配置した。また、偏光膜の透過軸と市販のセルローストリアセテートフィルムの遅相軸とは、直交するように配置した。

このようにして偏光板1を作製した。同様にしてセルロースアセテートフィルム2～9を用いた偏光板2～9を作製した。

【0166】

実施例 11

〔偏光板10の作製〕

実施例1乃至9で作製したセルロースアセテートフィルムの代わりに市販のセルローストリアセテートフィルム（フジタックTD80UF、富士写真フィルム（株）製）を用いる以外は実施例10と同様にして偏光板10を作製した。

【0167】

実施例 12

〔液晶表示装置の作成と評価〕

ポリビニルアルコール3重量%水溶液に、オクタデシルジメチルアンモニウムクロライド（カップリング剤）を1重量%添加した。これを、ITO電極付のガラス基板上にスピコートし、160℃で熱処理した後、ラビング処理を施して、垂直配向膜を形成した。ラビング処理は、2枚のガラス基板において反対方向となるようにした。セルギャップ（d）が5μmとなるように2枚のガラス基板を向かい合わせた。セルギャップに、エステル系とエタン系を主成分とする液晶性化合物（ Δn : 0.08）を注入し、垂直配向液晶セルを作成した。 Δn とdとの積は400nmであった。

【0168】

作製した偏光板1を表2に記載の温湿度条件で事前に調湿した後、防湿処理を施した容器に収納し、3日間放置した。容器はポリエチレンテレフタレート／アルミ／ポリエチレンの積層構造からなる包装材であり、透湿度は $1 \times 10^{-5} \text{ g/m}^2 \cdot \text{Day}$ 以下であった。

表2に記載の環境下で、偏光板1を取り出して、作成した垂直配向液晶セルの両面に、粘着シートを用いて貼り付けて、液晶表示装置を作製した。

作製した液晶表示画面の横方向を基準に方位角45°、画面表面の法線方向を基準に極角60°の方位の黒表示時の色みを測定機（EZ-Contrast160D、ELDIM社製）を用いて測定し、これを初期値とした。次にこのパネルを、常温常湿（25℃程度で湿度制御無し）の部屋で1週間放置し、再度、黒表示時の色みを測定した。

市販品（富士通17インチパネル）に使用されていた偏光板を剥して同様の処理、および測定を行い、黒の色みの変化量を比較したところ、変化量は同程度であった。

【0169】

実施例 13

〔液晶表示装置の作成と評価〕

セルギャップ（d）を3.5μmとなるようにしたこと以外は実施例12と同様にして垂直配向液晶セルを作成した。 Δn とdとの積は350nmであった。この液晶セルの両面に、偏光板2を実施例12と同様にして処理した後、セルの両面に貼り付けて液晶表示装置を作成した。作成した液晶表示装置の黒表示時の色み変化を実施例12と同様にして

測定した。初期値との差を求めたところ、いずれの偏光板も変化は小さく、市販品に使用されているものと同程度であった。

【0170】

実施例 14

〔液晶表示装置の作成と評価〕

セルギャップ (d) を $4.7 \mu\text{m}$ となるようにしたこと以外は実施例 12 と同様にして垂直配向液晶セルを作成した。 Δn と d との積は 376 nm であった。この液晶セルの両面に、偏光板 3 を実施例 12 と同様にして処理した後、セルの両面に貼り付け液晶表示装置を作成した。

作成した液晶表示装置の黒表示時の色み変化を実施例 12 と同様にして測定した。初期値との差を求めたところ、いずれの偏光板も変化は小さく、市販品に使用されているものと同程度であった。

【0171】

実施例 15

〔液晶表示装置の作成と評価〕

ポリビニルアルコール 3 重量%水溶液に、オクタデシルジメチルアンモニウムクロライド (カップリング剤) を 1 重量%添加した。これを、ITO 電極付のガラス基板上にスピンコートし、 160°C で熱処理した後、ラビング処理を施して、垂直配向膜を形成した。ラビング処理は、2 枚のガラス基板において反対方向となるようにした。セルギャップ (d) が $4.5 \mu\text{m}$ となるように 2 枚のガラス基板を向かい合わせた。セルギャップに、エステル系とエタン系を主成分とする液晶性化合物 ($\Delta n: 0.082$) を注入し、垂直配向液晶セルを作成した。 Δn と d との積は 369 nm であった。この液晶セルの両面に、偏光板 4 を実施例 12 と同様にして処理した後、セルの両面に貼り付け液晶表示装置を作成した。

作成した液晶表示装置の黒表示時の色み変化を実施例 12 と同様にして測定した。初期値との差を求めたところ、いずれの偏光板も変化は小さく、市販品に使用されているものと同程度であった。

【0172】

実施例 16

〔液晶表示装置の作成と評価〕

作製した偏光板 5, 6, 10 を表 2 に記載の温湿度条件で実施例 11 と同様にして収納し、3 日間放置した。

実施例 12 で使用した液晶セルの片面に容器内から取り出した偏光板 5 を粘着シートを用いて貼り付けた。液晶セルの他方には偏光板 10 を同様にして貼り付けた。

同様にして、偏光板 6 と偏光板 10 の組み合わせで液晶セルに貼り付けた。

作製した液晶表示画面の横方向を基準に方位角 45° 、画面表面の法線方向を基準に極角 60° の方位の黒表示時の色みを測定機 (EZ-Contrast 160D、ELD IM 社製) を用いて測定し、これを初期値とした。次にこのパネルを、常温常湿 (25°C 程度で湿度制御無し) の部屋で 1 週間放置し、再度、黒表示時の色みを測定した。初期値との差を求めたところ、いずれの偏光板も変化は小さく、市販品に使用されているものよりも変化量が小さかった。

【0173】

実施例 17

〔液晶表示装置の作成と評価〕

実施例 12 で作成した液晶セルの両面に、偏光板 7 を実施例 12 と同様にして処理した後、セルの両面に貼り付け液晶表示装置を作成した。作成した液晶表示装置の黒表示時の色み変化を実施例 12 と同様にして測定した。初期値との差を求めたところ、いずれの偏光板も変化は小さく、市販品に使用されているものと同程度であった。

【0174】

実施例 18

〔液晶表示装置の作成と評価〕

作成した偏光板 8、10 を表 2 に記載の温湿度条件で実施例 11 と同様にして収納し、3 日間放置した。

実施例 13 で作成した液晶セルの両面に実施例 16 と同様にして偏光板 8、10 を貼り合わせた。実施例 16 と同様に黒表示の色み変化を測定したところ、変化は小さく、市販品に使用されているものと同様であった。

【0175】

実施例 19

〔液晶表示装置の作成と評価〕

作成した偏光板 9、10 を表 2 に記載の温湿度条件で実施例 11 と同様にして収納し、3 日間放置した。

実施例 13 で作成した液晶セルの両面に実施例 16 と同様にして偏光板 9、10 を貼り合わせた。実施例 18 と同様に黒表示の色み変化を測定したところ、変化は小さく、市販品に使用されているものと同様であった。

【0176】

実施例 20

〔液晶表示装置の作成と評価〕

調湿の条件および防湿処理を施した容器内の湿度条件を表 2 に記載のように変え、偏光板 1 を実施例 10 と同様に収納し、3 日間放置した。実施例 10 で使用した液晶セルを用いて偏光板 1 をパネルに貼合して液晶表示装置を作成し、実施例 10 と同様の色み変化を求めた。変化は小さく、市販品に使用されているものと同様であった。

【0177】

比較例 1

〔液晶表示装置の作成と評価〕

調湿の条件および防湿処理を施した容器内の湿度条件を表 2 に記載のように変え、偏光板 1 を実施例 10 と同様に収納し、3 日間放置した。実施例 10 で使用した液晶セルを用いて偏光板 1 をパネルに貼合して液晶表示装置を作成し、実施例 10 と同様の色み変化を求めた。いずれも変化量が大きく、光学補償能が不十分であった。

【0178】

実施例 21

〔偏光板 11 および液晶表示装置の作成と評価〕

(光散乱層用塗布液の調製)

ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物 (PETA、日本化薬 (株) 製) 50 g をトルエン 38.5 g で希釈した。更に、重合開始剤 (イルガキュア 184、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製) を 2 g 添加し、混合攪拌した。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は 1.51 であった。

さらにこの溶液にポリトロン分散機にて 10000 rpm で 20 分分散した平均粒径 3.5 μ m の架橋ポリスチレン粒子 (屈折率 1.60、SX-350、綜研化学 (株) 製) の 30% トルエン分散液を 1.7 g および平均粒径 3.5 μ m の架橋アクリルースチレン粒子 (屈折率 1.55、綜研化学 (株) 製) の 30% トルエン分散液を 13.3 g 加え、最後に、フッ素系表面改質剤 (FP-1) 0.75 g、シランカップリング剤 (KBM-5103、信越化学工業 (株) 製) を 10 g を加え、完成液とした。

上記混合液を孔径 30 μ m のポリプロピレン製フィルターでろ過して光散乱層の塗布液を調製した。

【0179】

(低屈折率層用塗布液の調製)

屈折率 1.42 の熱架橋性含フッ素ポリマー (JN-7228、固形分濃度 6%、JSR (株) 製) 13 g、シリカゾル (シリカ、MEK-ST の粒子サイズ違い、平均粒径 45 nm、固形分濃度 30%、日産化学 (株) 製) 1.3 g、ゾル液 a 0.6 g およびメチ

ルエチルケトン 5 g、シクロヘキサノ 0.6 g を添加、攪拌の後、孔径 $1\ \mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液を調製した。

【0180】

(反射防止層付き透明保護膜の作製)

$80\ \mu\text{m}$ の厚さのトリアセチルセルロースフィルム (TAC-TD80U、富士写真フイルム (株) 製) をロール形態で巻き出して、上記の機能層 (光散乱層) 用塗布液を線数 180 本/インチ、深度 $40\ \mu\text{m}$ のグラビアパターンを有する直径 $50\ \text{mm}$ のマイクログラビアロールとドクターブレードを用いて、グラビアロール回転数 30 rpm、搬送速度 30 m/分の条件で塗布し、 60°C で 150 秒乾燥の後、さらに窒素パージ下で $160\ \text{W}/\text{cm}$ の空冷メタルハライドランプ (アイグラフィックス (株) 製) を用いて、照度 $400\ \text{mW}/\text{cm}^2$ 、照射量 $250\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ $6\ \mu\text{m}$ の機能層を形成し、巻き取った。

該機能層 (光散乱層) を塗設したトリアセチルセルロースフィルムを再び巻き出して、該調製した低屈折率層用塗布液を線数 180 本/インチ、深度 $40\ \mu\text{m}$ のグラビアパターンを有する直径 $50\ \text{mm}$ のマイクログラビアロールとドクターブレードを用いて、グラビアロール回転数 30 rpm、搬送速度 15 m/分の条件で塗布し、 120°C で 150 秒乾燥の後、更に 140°C で 8 分乾燥させてから窒素パージ下で $240\ \text{W}/\text{cm}$ の空冷メタルハライドランプ (アイグラフィックス (株) 製) を用いて、照度 $400\ \text{mW}/\text{cm}^2$ 、照射量 $900\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射し、厚さ $100\ \text{nm}$ の低屈折率層を形成し、巻き取った。

【0181】

(偏光板 11 の作製)

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製した。

作製した反射防止層付き透明保護膜に実施例 10 と同様のケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の片側に貼り付けた。実施例 1 で作製したセルロースアセテートフィルムに実施例 10 と同様のケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。

偏光膜の透過軸と実施例 1 で作製したセルロースアセテートフィルムの遅相軸とは平行になるように配置した。偏光膜の透過軸と市販のセルローストリアセテートフィルムの遅相軸とは、直交するように配置した。このようにして偏光板 11 を作製した。

分光光度計 (日本分光 (株) 製) を用いて、 $380\sim 780\ \text{nm}$ の波長領域において、入射角 5° における分光反射率を測定し、 $450\sim 650\ \text{nm}$ の積分球平均反射率を求めたところ、2.3% であった。

【0182】

事前に調湿する条件を表 2 に記載の様々な条件に変えたこと以外は実施例 11 と同様に防湿処理を施した容器内に収納し、3 日間放置した。また、実施例 10 で作製した偏光板 1 も同様の処理を行った。

実施例 12 で作成した液晶セルの片面に偏光板 11、他方の面に偏光板 1 を貼り付け液晶表示装置を作成した。作成した液晶表示装置の黒表示時の色み変化を実施例 12 と同様にして測定した。初期値との差を求めたところ、いずれの偏光板も変化は小さく、市販品に使用されているものと同程度であった。

【0183】

【表 2】

実施例	偏光板	調湿条件		容器内の条件		パネル貼合時の条件		黒の色み変化 (ΔE*)
		温度 ℃	湿度 %RH	温度 ℃	湿度 %RH	温度 ℃	湿度 %RH	
12	1	25	60	25	55	25	60	0.007
13	2	25	65	25	57	25	60	0.009
14	3	25	30	25	45	25	60	0.008
15	4	25	80	25	63	25	60	0.006
16	5, 10	25	60	25	55	25	60	0.002
	6, 10	25	60	25	55	25	60	0.002
17	7	25	60	25	55	25	50	0.007
18	8, 10	25	60	25	55	25	60	0.006
19	9, 10	25	60	25	55	25	60	0.007
20	1	25	18	25	40	25	53	0.008
21	11, 1	25	44	25	50	25	50	0.005
比較例1	1	25	20	25	41	25	60	0.021
		25	10	25	37	25	60	0.032
		25	95	25	70	25	50	0.024
市販品								0.007

【書類名】要約書

【要約】

【課題】面内及び厚さ方向レターデーションの発現性に優れ、環境湿度によるレターデーション値の経時変化の少ない偏光板、および視野角特性の経時変化の少ない液晶表示装置を提供することにある。

【解決手段】防湿処理を施した容器内に収納された偏光板であって、該偏光板に用いられている透明保護膜の少なくとも1つは、 $Re(\lambda) = (n_x - n_y) \times d$ および $Rth(\lambda) = \{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d$ で定義される $Re(\lambda)$ および $Rth(\lambda)$ がそれぞれ $30 \leq Re(590) \leq 200$ および $70 \leq Rth(590) \leq 400$ を満たすセルロースアシレートフィルムからなり、かつ該偏光膜を収納した状態での容器内の湿度が、25℃において43%RH～70%RHの範囲にあるかまたは偏光板を液晶パネルに貼り合せるときの湿度に対して±15%RHの範囲内にある偏光板、それを備えた液晶表示装置。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 4 3 0 7 1 8

ページ : 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社